

Synthese, Charakterisierung und Untersuchung thermoelektrischer Eigenschaften ausgewählter Metallboride

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Frederick Stober
aus Hanau

Referentin:	Prof. Dr. Barbara Albert
Korreferent:	Prof. Dr. Rolf Schäfer
Tag der Einreichung:	26. März 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	04. Juni 2012

Darmstadt 2012
D17

Dank:

Frau Prof. Dr. B. Albert danke ich für die interessante Themenstellung und gute Betreuung meiner Arbeit, sowie wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Weiter gilt mein Dank meinen Arbeitskollegen die durch ihre Unterstützung zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne die das Studium und die Promotion nicht möglich gewesen wären.

Ebenfalls danke ich meiner lieben Ehefrau Kathrin für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Thermoelektrizität	4
2.1.1	Definition	4
2.1.2	Seebeck-Effekt	4
2.1.3	Thermoelektrische Generatoren	8
2.1.4	ZT-Wert	11
2.1.5	Power-Faktor	13
2.1.6	Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren (TEG)	13
2.2	Präparative Methoden	16
2.2.1	Allgemeines	16
2.2.2	Hochfrequenz-Induktionsofen	16
2.2.2.1	Prinzip	16
2.2.2.2	Grundlagen induktiver Erwärmung	17
2.2.2.3	Apparativer Aufbau	19
2.2.2.4	Generatorsteuerung und Überwachung	21
2.2.2.5	Tiegelmaterialien	23
2.2.3	Lichtbogenofen	24
2.2.4	Metalldestillationsanlage	29
2.3	Charakterisierungsmethoden	30
2.3.1	Probenpräparation	30
2.3.2	Röntgenbeugung	30
2.3.2.1	Prinzip	30
2.3.2.2	Pulverdiffraktometrie	33
2.3.2.3	Auswertung der Pulverdiffraktogramme	33
2.3.2.4	Rietveld-Methode	35
2.3.2.5	Güte der Verfeinerung	35

2.3.3	Mikroskopische und spektroskopische Methoden	36
2.3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	36
2.4	Messung thermoelektrischer Eigenschaften	37
2.4.1	Prinzip	37
2.4.2	Messung des Seebeck-Koeffizienten und des elektrischen Wi- derstands	38
2.4.2.1	Allgemein	38
2.4.2.2	Elektrischer Widerstand: Vierletermessung	38
2.4.2.3	Messung des Seebeck-Koeffizienten	39
2.4.3	Messung der Temperaturleitfähigkeit	40
2.4.3.1	Laserflash-Gerät	40
2.4.3.2	Messprinzip	41
2.4.4	PPMS-Messungen	43
3	Spezieller Teil	44
3.1	Stand der Literatur	44
3.1.1	Thermoelektrika allgemein	44
3.1.2	Thermoelektrische Eigenschaften von Boriden	47
3.1.2.1	Boride allgemein	47
3.1.2.2	Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor	48
3.1.2.3	Hexaboride	50
3.1.2.4	MB ₆₆ -Strukturtyp	53
3.2	Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor	54
3.2.1	Beschreibung des β -Bor-Strukturtyps	54
3.2.2	Synthese	59
3.2.3	Charakterisierung und Analyse der thermoelektrischen Eigen- schaften der Reaktionsprodukte	60
3.2.3.1	System Scandium- β -Bor	60
3.2.3.2	System Vanadium- β -Bor	65
3.2.3.3	Vanadium:Bor - 1:50	65
3.2.3.4	Vanadium:Bor - 1:33	67
3.2.3.5	Vanadium:Bor - 1:25	69
3.2.3.6	System Chrom- β -Bor	71
3.2.3.7	Chrom:Bor - 1:40	72

3.2.3.8	Chrom:Bor - 1:33	75
3.2.3.9	Chrom:Bor - 1:25	80
3.2.3.10	System Mangan- β -Bor	83
3.2.3.11	Mangan:Bor - 1:33	84
3.2.3.12	Mangan:Bor - 1:24	87
3.2.3.13	Mangan:Bor - 1:20	88
3.2.3.14	System Nickel- β -Bor	90
3.2.3.15	System Kupfer- β -Bor	93
3.2.4	Schlußfolgerungen bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften der Einlagerungsverbindungen von β - rhomboedrischem Bor	97
3.3	Hexaboride	103
3.3.1	Hexaborid-Strukturtyp	103
3.3.2	Synthese	104
3.3.3	Charakterisierung und Analyse der thermoelektrischen Eigen- schaften	105
3.3.3.1	Ternäres Calcium-Barium Hexaborid $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$. . .	105
3.3.3.2	Gadoliniumhexaborid GdB_6	115
3.3.3.3	Komposit $\text{ErB}_2\text{-ErB}_4\text{-ErB}_{12}$	119
3.3.3.4	Komposit $\text{TmB}_4\text{-TmB}_{12}$	127
3.3.4	Schlußfolgerungen bezüglich der thermoelektrischen Eigen- schaften der Hexaboride	131
3.4	Komposite der Verbindungen des MB_{66} -Strukturtyps	133
3.4.1	Allgemein	133
3.4.2	MB_{66} -Strukturtyp	133
3.4.3	Synthese	136
3.4.4	Pulverdiffraktometrische Charakterisierung	137
3.4.4.1	Yttriumborid- YB_{66} -Komposit	137
3.4.4.2	Gadoliniumborid- GdB_{66} -Komposit	140
3.4.4.3	Borreiches Dysprosiumborid DyB_{66}	143
3.4.4.4	Borreiches Thuliumborid TmB_{66}	151
3.4.5	Schlußfolgerungen zu den Eigenschaften von Kompositen des MB_{66} -Strukturtyps	155
3.5	Scandiumdodecaborid ScB_{12}	158
3.5.1	Stand der Literatur	158

3.5.2	Synthese	158
3.5.3	Charakterisierung und Struktur	158
3.5.4	Diskussion und strukturelle Überlegungen	162
4	Zusammenfassung und Ausblick	166
	Literaturverzeichnis	177

1 Einleitung

Eine dramatisch wachsende Weltbevölkerung - vor allem in den sogenannten Schwellenländern China und Indien, aber auch in Südamerika, Afrika und dem mittleren Osten - führt zu einem rapide steigenden Energiebedarf, dem letztlich derzeit begrenzte Ressourcen gegenüberstehen, da rund 85 % des globalen Bedarfs durch fossile Energieträger gedeckt werden. Der weltweit rasant steigende "Energiehunger", einhergehend mit hohen Emissionen, vor allem von Kohlendioxid, verlangt von Politik, Wirtschaft und Wissenschaft neue Ansätze. Das Ziel dabei ist sowohl die Einsparung von Energie, z.B. durch Dämmung von Gebäuden, den Einsatz moderner Energiesparlampen und energiesparender Haushaltsgeräte oder durch energieeffizienteres Wirtschaften in den produzierenden Industrien, als auch die effektivere Nutzung der Primärenergieträger, z.B. durch Erhöhung der Wirkungsgrade bei der Erzeugung und Umwandlung von Energie. Auch alternative Methoden der Energiegewinnung sind notwendig, wobei Photovoltaik und Windkraft gute Beispiele sind, auch wenn deren Wirkungsgrade noch nicht den hohen Stand der traditionellen Energieerzeugung erreicht haben, bzw. wegen ungünstiger geographischer Lage nicht erreichen können.

Eine der wichtigsten Methoden zur Erzeugung nutzbarer Energie, wobei Strom die am vielseitigsten verwendbare Energieform darstellt, ist die Umwandlung von Wärme (thermische Energie) in elektrische Energie, z.B. in Dampfmaschinen, Otto- und Dieselmotoren oder Turbinen wie sie in (Kern-, Kohle-, Öl- oder Gas-)Kraftwerken eingesetzt werden. Trotz großer Fortschritte in der Erhöhung der Wirkungsgrade von bis zu ca. 50 % [1] bei solchen Prozessen entweicht ein Großteil der Wärme ungenutzt in die Umwelt. Wünschenswert sind deshalb Verfahren und Methoden, die auch diese ungenutzte Energie mit möglichst guten Wirkungsgraden in elektrische Energie umwandeln können.

Thermoelektrische Generatoren, die diese Abwärme und beispielsweise auch geothermische Energie nutzbar machen können, finden bereits Einsatz in Spezialanwendungen, wo eine hohe Lebensdauer und zuverlässige Stromversorgung, wie z.B. in der Raumfahrt, gefordert werden. Beispielsweise verwenden die Raumsonden Voyager 1

und 2 sowie Cassini der NASA¹ sogenannte "Radioisotope Thermoelectric Generators" (RTG) die nach über 40 Jahren bis heute noch 25 % ihrer ursprünglichen Leistung liefern [2]. Ein weiterer Einsatz von thermoelektrischen Generatoren in der Automobilindustrie zur Nutzung der Abgaswärme von PWK und LKW wird derzeit erforscht und diskutiert. Dabei stellen sich als wichtigste Herausforderungen das zusätzlich zu transportierende Gewicht der Generatoren, die Dauer der Aufheizphase des Abgasstrangs als auch die Langlebigkeit der verwendeten Materialien heraus.

Da thermoelektrische Generatoren ein Temperaturgefälle nutzen, wird desto mehr elektrische Energie produziert, je höher die Temperaturunterschiede sind. Auch wenn die Wirkungsgrade von derzeit etwa 5-8 % noch stark verbesserungswürdig und -fähig sind, liegt der entscheidende Vorteil solcher Generatoren in der direkten Umwandlung thermischer in elektrische Energie und der Abwesenheit von beweglichen Teilen, was zusätzliche mechanische Verluste vermeidet [3].

Der Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren hängt in hohem Maße von den Materialeigenschaften und der Temperaturdifferenz ab. Die Stabilität der verwendeten Materialien bei hohen Temperaturen begrenzt den Einsatzbereich. Die bekannten Vertreter Bi_2Te_3 und PbTe , sowie alle anderen untersuchten Telluride, sind nur für einen Einsatz bis 830 K geeignet [3] und zeigen eine Verschlechterung der Eigenschaften durch Segregation und Rekristallisation bei Verwendung in der Nähe der Schmelzpunkte. Bei höheren Temperaturen bis 1250 K werden Silicium-Germanium-Verbindungen eingesetzt [4], während es oberhalb von 1250 K bislang keine geeigneten Materialien gibt.

Bor und seine Verbindungen weisen viele interessante physikalische Eigenschaften auf. So wird zum Beispiel LaB_6 mit seiner niedrigen Austrittsarbeit als hervorragender Elektronenemitter in Elektronenmikroskopen verwendet. MgB_2 wird ab einer Temperatur von 39 K supraleitend. Wegen seiner hohen kritischen Stromdichte und dem hohen kritischen Magnetfeld ist es ein ausgezeichneter Kandidat für den Ersatz des bisher verwendeten Nb_3Sn in MRT-Geräten². Als technisch bedeutsamstes Borid wird TiB_2 wegen seiner hohen Härte und des extrem hohen Schmelzpunktes von über 3300 K als Panzerung gegen ballistische Geschosse, Tiegelmateriale und Oberflächenbeschichtung für Werkzeuge verwendet. Borreichere Boride wie YB_{66} finden als Monochromatoren für Synchrotronstrahlung Anwendung, da sie in der Lage sind,

¹ National Aeronautics and Space Administration

² MRT = **M**agnet**r**esonanz**t**omographie

selektiv Strahlung im 1-2 keV Bereich zu separieren.

Bor kann mit einer Vielzahl von Elementen entweder Interkalationsverbindungen oder Boride mit großer Strukturvielfalt bilden. Deren Vielfalt an Eigenschaften bieten die Möglichkeit, neue thermoelektrische Materialien zu synthetisieren und zu erforschen. Aufgrund ihrer ausgezeichneten thermischen Stabilität und chemischen Beständigkeit sind Boride geeignete Verbindungen, um das vorhandene Spektrum an thermoelektrischen Materialien im oberen Temperaturbereich zu ergänzen. Sie besitzen außerdem teilweise erstaunlich gute Transporteigenschaften wie beispielsweise hohe, linear ansteigende Seebeck-Koeffizienten. Darüber hinaus lassen sich die elektronischen Eigenschaften von Bor in weiten Grenzen durch Einlagerung anderer Elemente modifizieren. Viele Boride kristallisieren mit komplexen Strukturen die Ikosaeder, Kuboktaeder oder Dodekaeder als Baueinheiten enthalten, welche wegen der Streuung von Phononenwellen am Gitter niedrige thermische Leitfähigkeiten bedingen. [5].

Durch Einbau verschiedener Metallsorten in Bor-Wirtsverbindungen ist es möglich, sowohl p- als auch n-Dotierungen mit vielversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften zu synthetisieren. Zur Herstellung eines thermoelektrischen Generators benötigt man passende p- und n-Halbleiter-Schenkel, welche bei der Erstellung kompakter Module in Reihe geschaltet werden, um den Wirkungsgrad zu erhöhen.

In dieser Arbeit wurden verschiedene borreiche Metallboride der Zusammensetzungen MB_6 bis MB_{66} synthetisiert, charakterisiert und bezüglich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Ziel war es, durch geeignete Interkalation oder Substitution mit Metallen die thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern und ein vertieftes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sowie des Einflusses der verwendeten Metallsorte(n) zu erlangen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Thermoelektrizität

2.1.1 Definition

Thermoelektrizität beschreibt die gegenseitige Wechselwirkung von Temperatur und Elektrizität, d.h. es kann entweder eine Temperaturdifferenz mittels elektrischer Spannung erzeugt werden oder eine Temperaturdifferenz generiert eine elektrische Spannung. Diese umkehrbare Wechselwirkung der beiden physikalischen Eigenschaften ist durch drei Effekte beschrieben: Seebeck-Effekt, Peltier-Effekt und Thomson-Effekt. Die derzeit häufigste Nutzung der thermoelektrischen Effekte im Alltagsgebrauch ist die Temperaturmessung durch Thermoelemente und die gezielte Kühlung durch Peltierelemente.

2.1.2 Seebeck-Effekt

THOMAS SEEBECK entdeckte 1821 zufällig, dass zwischen zwei Enden einer Stahlstange eine elektrische Spannung entsteht, wenn in der Stange ein Temperaturgradient herrscht. Nach dem Verbinden beider Enden fließt ein elektrischer Strom, dessen Magnetfeld er mit einer Kompassnadel nachweisen konnte. In den darauffolgenden Jahren untersuchte er weitere Metalle und letztendlich gelang es ihm, diesen Effekt in dem ersten Thermoelement auszunutzen [6].

Die beim Seebeck-Effekt entstehende Spannung entsteht durch Thermodiffusionsströme. Ein elektrischer Leiter besteht nach dem Teilchenmodell aus freien Elektronen und positiv geladenen Atomrümpfen, welche das Gitter aufbauen. In einem Leiter ohne Temperaturgradienten besitzen alle Leitungselektronen die gleiche mittlere Geschwindigkeit und sind gleichmäßig verteilt (Abb. 2.1 oben).

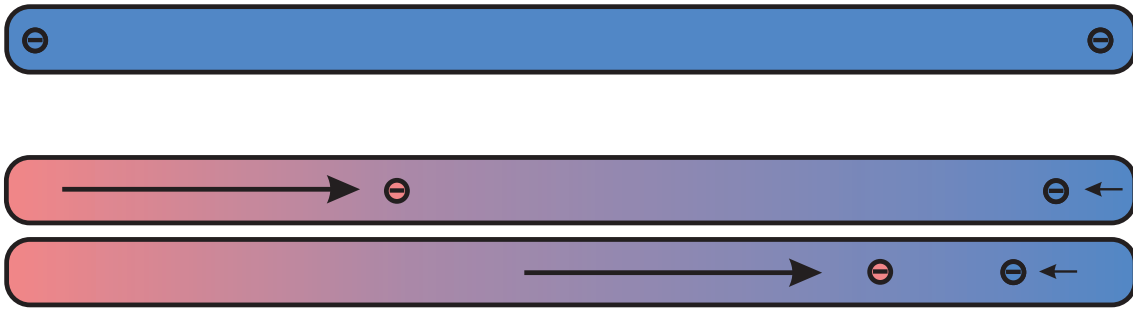


Abbildung 2.1: Thermodiffusion von Ladungsträgern (im Bild Elektronen) ohne Temperaturgradient (oben) und Thermodiffusion von Ladungsträgern (Elektronen) mit Temperaturgradient (unten)

Wird ein Ende des Leiters erhitzt und somit ein Temperaturgradient im Leiter erzeugt, so besitzen nicht mehr alle Elektronen die gleiche Geschwindigkeit. Die Elektronen, welche von warm nach kalt fließen, haben eine größere mittlere Geschwindigkeit als jene, die von kalt nach warm fließen. Dadurch kommt es zu einer ungleichen Verteilung der Ladungsträger, die Elektronendichte am kalten Ende nimmt zu (Abb. 2.1 unten) und es entsteht die Spannung U_{Seebeck} . Die Thermodiffusion findet ihren Ursprung in der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten der Ladungsträger.

Die Änderung der Seebeckspannung U_{Seebeck} mit der Temperatur wird Seebeck-Koeffizient α (Gl. 2.1) genannt und ist eine temperaturabhängige, materialspezifische Eigenschaft.

$$\alpha = \frac{dU_{\text{Seebeck}}}{dT} \quad (2.1)$$

Die sich zwischen der heißen und kalten Seite aufbauende Spannung ergibt sich somit durch:

$$\Delta U_{\text{Seebeck}} = \int_{T_K}^{T_W} \alpha \, dT \quad (2.2)$$

α	=	Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V/K}$]
U_{Seebeck}	=	Seebeckspannung [μV]
T	=	Temperatur [K]
T_W	=	Temperatur am warmen Ende [K]
T_K	=	Temperatur am kalten Ende [K]

Die temperaturabhängige durchschnittliche Energie eines Elektrons E_\emptyset ist gegeben durch:

$$E_\emptyset(T) = \frac{3}{5}E_{F,0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{F,0}} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

E_\emptyset	=	Durchschnittliche Energie eines Elektrons [J]
$E_{F,0}$	=	FERMI-Energie bei 0 K [J]
k	=	BOLTZMANN-Konstante ($1,3806505 \cdot 10^{23}$ J/K)
T	=	Temperatur [K]

Gleichung 2.3 zeigt, dass E_\emptyset proportional zu T^2 ist, sodass die durchschnittliche Energie der Elektronen entsprechend Abbildung 2.2 entlang des Leiters aufgrund des Temperaturgradienten einer Verteilung unterliegt.

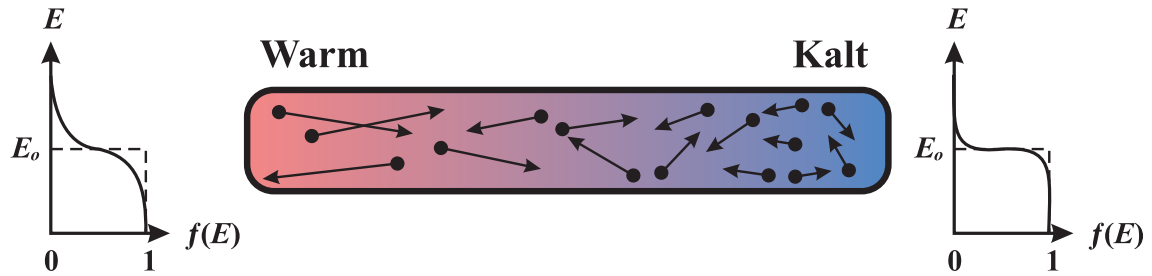


Abbildung 2.2: Energieverteilung der Elektronen im Leiter mit Temperaturgradient

Eine genauere Betrachtung des Seebeck-Koeffizienten gelingt, wenn man sich entsprechend Abbildung 2.3 vorstellt, dass jeder infinitesimale Schritt des Elektrons entlang des Leiters auch eine Änderung der Energie und somit der Seebeckspannung zur Folge hat.

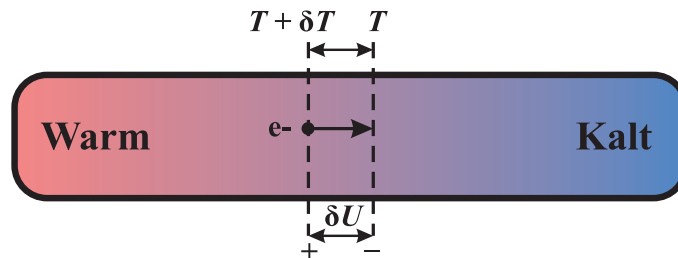


Abbildung 2.3: Schema eines Elektrons im Leiter mit Temperaturgradient

Wandert ein Elektron von warm nach kalt, muss es gegen die Spannungsdifferenz δU , also $-e\delta U$ (mit e = Elementarladung des Elektrons) arbeiten, wodurch die durchschnittliche Energie E_\emptyset des Elektrons von $E_{\emptyset,\text{warm}}$ nach $E_{\emptyset,\text{kalt}}$ absinkt (Gl. 2.4).

$$-e\delta U = E_\emptyset(T + \delta T) - E_\emptyset(T) \quad (2.4)$$

Durch Ersetzen von $E_\emptyset(T)$ aus Gleichung 2.3 und Erweitern von $(T + \delta T)$ erhält man unter Vernachlässigung von δT^2

$$-e\delta U \approx \frac{\pi^2 k^2 T \delta T}{2E_{F,0}} \quad (2.5)$$

und für den Seebeck-Koeffizienten mit Gleichung 2.1

$$\alpha \approx -\frac{\pi^2 k^2 T}{2eE_{F,0}} \quad (2.6)$$

Im Falle von einigen Metallen (Na, K, Al) stimmen die mit Gleichung 2.6 berechneten Werte in der Größenordnung mit den Experimentaldaten überein [7]. Abweichungen entstehen vor allem durch die Annahme, dass sich die Elektronen im Metall ungehindert bewegen können. In der Realität müssen die Wechselwirkungen der Leitungselektronen mit den Atomrümpfen und deren Vibrationen berücksichtigt werden, wodurch die Elektronen gestreut werden.

Zur Berücksichtigung dieses Streuprozesses wurde der Seebeck-Koeffizient von MOTT und JONES durch eine nicht-empirische, materialspezifische Konstante x modifiziert, die verschiedene Ladungstransport-Parameter beinhaltet und zu guten Übereinstimmungen mit Experimentaldaten führt (Gl. 2.7). Diese Gleichung gilt jedoch nicht für Metalle, in denen Elektronen von einem Leitungsband in ein anderes gestreut werden können, wie dies für Übergangsmetalle üblich ist. Im Falle von Halbleitern versagt dieses einfache Modell völlig, so dass es bis heute kein zufriedenstellendes Modell gibt, das die Seebeck-Effekte in Halbleitern erklärt oder gar voraussagt [7].

$$\alpha \approx -\frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_{F,0}} x \quad (2.7)$$

Häufig wird die Thermospannung des Seebeck-Effekts fälschlicherweise als Resultat der Kontaktspannung zwischen unterschiedlichen Metallen gedeutet. Die Kontaktspannung hat ihre Ursache jedoch in den unterschiedlichen chemischen Poten-

tialen der Ladungsträger und deren Diffusion an der Kontaktstelle. Da die Potentiale von Metallen bei einigen eV liegen, resultieren Kontaktspannungen von einigen Volt wobei die Thermospannung des Seebeck-Effekts ist um ein vielfaches kleiner als die Kontaktspannung. Wird ein Widerstandskreis aus zwei verschiedenen Materialien gebaut, addieren sich diese bei vollem Umlauf wieder zu null, sofern der Kreislauf eine homogene Temperatur aufweist. Somit können zum Beispiel Kontaktspannungen von Seebeck-Spannungen unterschieden werden.

2.1.3 Thermoelektrische Generatoren

Thermoelemente aus Metall wandeln thermische Energie nur sehr ineffizient in elektrische Energie um. Dies resultiert vor allem aus der Tatsache, dass die thermische und elektrische Leitfähigkeit bei metallischen Leitern bei gegebener Temperatur proportional zueinander sind. Deren Verhältnis wird über das WIEDEMANN-FRANZ'sche-Gesetz (Gl. 2.8) wiedergegeben. Weiterhin sind Metalle und Legierungen Kaltleiter, das heißt ihre elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Metalle und Legierungen werden daher vornehmlich als Thermoelemente oder gegebenenfalls Peltierkühler eingesetzt.

$$\frac{\lambda}{\sigma} = LT \quad (2.8)$$

λ	=	thermische Leitfähigkeit [W/K/m]
σ	=	elektrische Leitfähigkeit [S/m]
L	=	Lorentz-Zahl
T	=	Temperatur [K]

Eine Steigerung des Wirkungsgrades kann durch Verwendung von Halbleitermaterialien erreicht werden. Halbleiter ist ein Überbegriff und umfasst Elementhalbleiter und Verbindungshalbleiter gleichermaßen. Es sind Festkörper, die man hinsichtlich ihrer stark temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit sowohl als Leiter als auch als Nichtleiter betrachten kann und die in der Nähe des absoluten Nullpunktes Isolatoren sind. Bei Raumtemperatur sind Halbleiter je nach materialspezifischem Abstand von Leitungs- und Valenzband leitend oder nichtleitend. Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur macht Halbleiter zu geeigneten thermoelektrischen Materialien.

Zudem lässt sich die Leitfähigkeit durch das Einbringen von Fremdatomen in weiten Grenzen gezielt beeinflussen, denn durch Dotierung entstehen bewegliche

Ladungsträger. Werden Fremdatome eingebracht, die ein Elektron mehr im Valenzband haben als der reine Halbleiter, so bringt jedes dieser Fremdatome ein Elektron mit, welches nicht für die Bindung benötigt wird und leicht abgelöst werden kann (n-dotierter Halbleiter, Abb. 2.4a). Im Bänderschema liegt ein solches Elektron knapp unterhalb der Leitungsbandkante. Analog bringen Fremdatome, die ein Elektron weniger im Valenzband haben, ein zusätzliches Defektelektron bzw. Loch mit (p-Dotierung, Abb. 2.4b), welches leicht von Valenzbandelektronen besetzt werden kann. Im Bänderschema liegt ein solches Loch knapp über der Valenzbandkante.

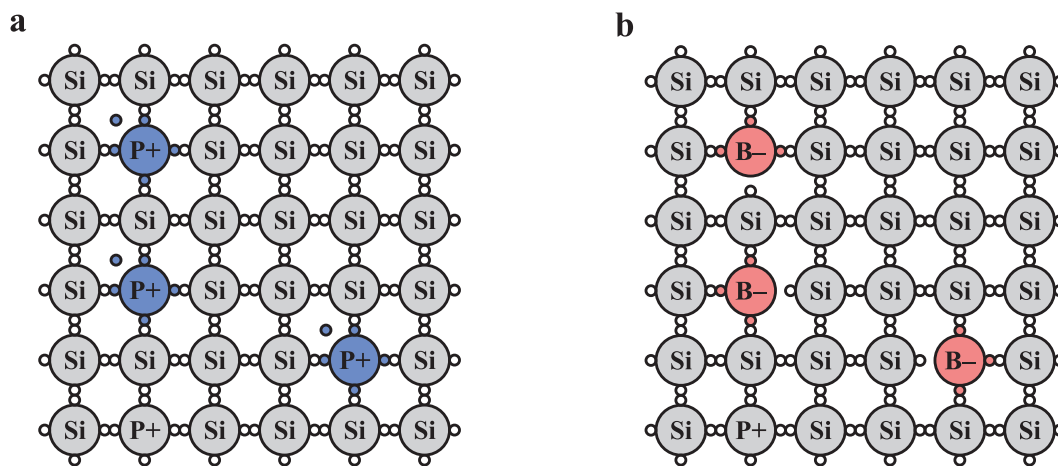


Abbildung 2.4: Si-Halbleiter a: n-Dotierung durch P b: p-Dotierung durch B

In einem thermoelektrischen Generator (Abb. 2.5) sind ein p- und ein n-Halbleiter ähnlich wie in einem Thermoelement verbunden, d.h. die Ladungsträger fließen von der kalten zur heißen Seite. Da bei einem p-dotierten Halbleiter nun die Elektronen jedoch entgegengesetzt zu den Ladungsträgern (den Löchern) fließen, gibt es für die Elektronen insgesamt nur eine Fließrichtung von heiß nach kalt [7].

Solch ein p-n-Übergang kann zur weiteren Steigerung der Effektivität seriell mit weiteren p-n-Halbleiterübergängen geschaltet werden (Abb. 2.6) [8]. Ein ganz neues Konzept zur Steigerung der Effektivität ist jedoch die "Stapelung" relativ dünner Halbleiterschichten, wodurch der Elektronenfluss und Wärmefluss im rechten Winkel zueinander stehen. Dadurch ist eine gewisse Entkopplung dieser beiden Transporteigenschaften möglich (Abb. 2.7).

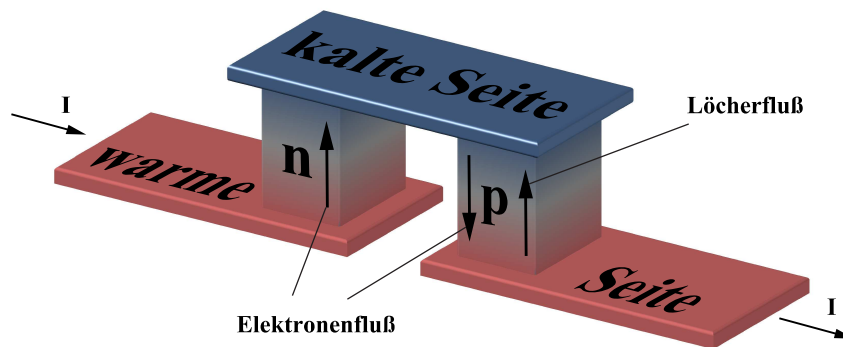


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines thermoelektrischen Generators

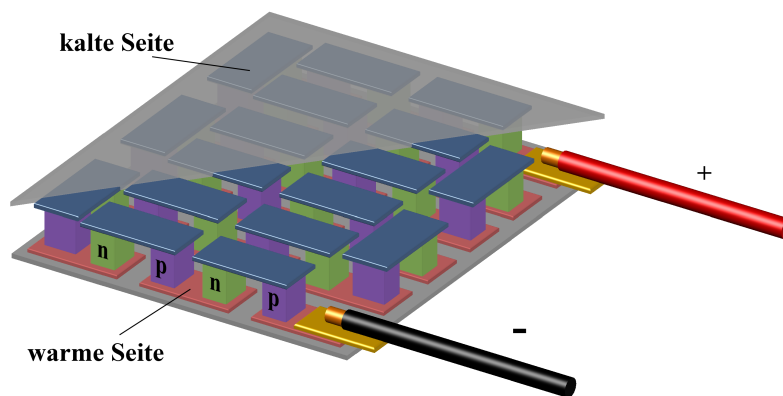


Abbildung 2.6: Serielle Schaltung vieler kleiner Thermogeneratoren

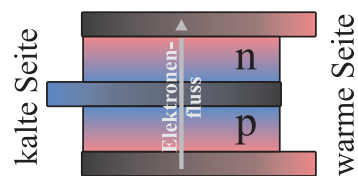


Abbildung 2.7: Schema eines gestapelten Thermogenerators

2.1.4 ZT-Wert

Bereits 1911 zeigte der Physiker EDMUND ALTENKIRCH, dass gute thermoelektrische Materialien einen großen Seebeck-Koeffizient, hohe elektrische Leitfähigkeit und geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen sollten. Ein großer Seebeck-Koeffizient ist gleichbedeutend mit starker Ladungstrennung durch einen Temperaturgradienten innerhalb des Materials und ist daher Grundvoraussetzung für gute thermoelektrische Materialien. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit verringert die Aufheizung des Materials durch den OHM'schen Widerstand. Die geringe Wärmeleitfähigkeit ermöglicht es, die benötigte Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Seite möglichst groß zu halten und vergrößert somit die erzeugte Spannung zwischen den beiden Seiten [9].

Diese drei Eigenschaften wurden später in der Güteziffer Z (Gl. 2.9) vereint. Da alle drei Werte temperaturabhängig sind, ist es sinnvoll, den Gütefaktor als $Z \cdot T$ oder kurz ZT (Gl. 2.10) zu definieren.

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \quad (2.9)$$

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (2.10)$$

α	=	Seebeck-Koeffizient [V/K]
σ	=	Elektrische Leitfähigkeit [S/m]
λ	=	Thermische Leitfähigkeit [W/K/m]

Für einen thermoelektrischen Generator, welcher aus jeweils einem p- und n-Halbleiter besteht, berechnet sich der ZT -Wert folgendermaßen:

$$ZT = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T}{[(\rho_n \lambda_n)^{1/2} + (\rho_p \lambda_p)^{1/2}]} \quad (2.11)$$

Es gibt daher drei Möglichkeiten, ein thermoelektrisches System zu optimieren.

- Als Erstes bietet sich eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit an, wobei versucht wird, elektronenreiche Elemente, unter Beibehaltung der ursprünglichen Kristallstruktur, einzubringen. Theoretische Voraussagen können mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) getätigt werden. Es ist jedoch auch mit heutiger Rechenleistung sehr schwierig, Strukturen mit teilbesetzten Lagen und

Defektstrukturen zu berechnen. Zudem liefern DFT-Rechnungen nur Ergebnisse für 0 K und Voraussagen für höhere Temperaturen sind schwierig. Das WIEDEMANN-FRANZ'sche-Gesetz (Gl. 2.8) verliert zwar bei nichtmetallischen Systemen seine Gültigkeit, jedoch muss bei jeder Optimierung dieser beiden Parameter bedacht werden, dass die thermische und elektrische Leitfähigkeit nie vollständig unabhängig voneinander verändert werden können. Eine gewollte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit resultiert auch immer in einer ungewollten Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit. Es gibt jedoch auch Konzepte, bei denen versucht wird, diesem Zusammenhang der beiden Eigenschaften entgegen zu wirken. Eines dieser Konzepte besitzt den Namen "Phonon-Glass/Electron-Crystal Approach", ein Ansatz, bei dem gezielt Strukturen gesucht werden, die für Phononen glasartige Eigenschaften und für Elektronen kristalline aufweisen [10].

- Die zweite Möglichkeit liegt in der Verringerung der thermischen Leitfähigkeit. Diese kann in zwei Anteile zerlegt werden: Eine elektronische Komponente, welche der Bewegungsenergie der Elektronen (oder Defektelektronen) entspricht, und eine phononische Komponente, die als Schwingungsenergie der Atomrümpfe aufgefasst werden kann: $\kappa = \kappa_{\text{Elektronen}} + \kappa_{\text{Phononen}}$. Jedoch tragen beide Komponenten unterschiedlich große Anteile zur thermischen Gesamtleitfähigkeit bei. Die elektronische Komponente kann bei Halbleiterverbindungen in erster Näherung gegenüber der phononischen als sehr viel kleiner angenommen werden $\kappa_{\text{Phononen}} \gg \kappa_{\text{Elektronen}}$. Die thermische Leitfähigkeit ist also hauptsächlich von der Kristallstruktur des thermoelektrischen Materials abhängig. Vorteilhaft sind isolierte Struktureinheiten innerhalb der Kristallstruktur, da sie die Phononenwellen stärker streuen als vernetzte Strukturen. Diese Streuung wird als "Rattling" und der Effekt daher als "Rattling-Effect" bezeichnet [3, 11].
- Die dritte und letzte Möglichkeit ist die Optimierung des Seebeck-Effekts, welche den größten Vorteil mit sich bringen würde. Bis heute sind die genauen physikalischen Hintergründe jedoch noch nicht ausreichend aufgeklärt, um verlässliche Voraussagen zu treffen, durch welche strukturelle oder elektronische Veränderung ein höherer Seebeck-Koeffizient erreicht werden kann.

2.1.5 Power-Faktor

Der Power-Faktor (Gl. 2.12) ist wie der ZT-Wert ein Gütefaktor für thermoelektrische Materialien. Er wird immer dann zu Hilfe genommen, wenn keine Daten zur thermischen Leitfähigkeit der Substanz vorhanden sind. Wird der Power-Faktor für die jeweilige Temperatur durch die thermische Leitfähigkeit bei gleicher Temperatur geteilt, erhält man daraus direkt den ZT-Wert.

$$PF(T) = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T \quad (2.12)$$

2.1.6 Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren (TEG)

Der Wirkungsgrad kann generell als Verhältnis von abgegebener Leistung zu aufgenommener Leistung (Gl. 2.13) beschrieben werden.

$$\eta = \frac{P_{\text{aufgenommen}}}{P_{\text{abgegeben}}} \quad (2.13)$$

Zur Beschreibung des Wirkungsgrades thermoelektrischer Generatoren ist es allerdings sinnvoll, die Beschreibung mittels der Kennzahl ZT und unter Zuhilfenahme des Carnot-Wirkungsgrades zu beschreiben (Gl. 2.14)

$$\eta = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_k/T_w} \cdot \eta_{\text{carnot}} \quad (2.14)$$

$$\eta_{\text{carnot}} = \frac{T_w - T_k}{T_w} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} T_w &= \text{Temperatur an warmer Seite des TEG [K]} \\ T_k &= \text{Temperatur an kalter Seite des TEG [K]} \end{aligned}$$

Idealerweise ist ZT also unendlich und der Carnot-Wirkungsgrad η_{carnot} gleich dem maximalen Wirkungsgrad des TEGs. Der Carnot-Wirkungsgrad leitet sich vom Carnot-Kreisprozess ab, einem rein theoretischen Prozess, in dem ein Fluid wechselweise mit einem Wärmereservoir von konstant hoher Temperatur und einem Kältereservoir mit konstant niedrigerer Temperatur in Kontakt steht. Dabei wird es wechselweise durch Aufbringen mechanischer Arbeit verdichtet und unter Abgabe von mechanischer Arbeit wieder expandiert. Abbildung 2.8 verdeutlicht den Carnot-Prozess am Beispiel einer Wärmekraftmaschine.

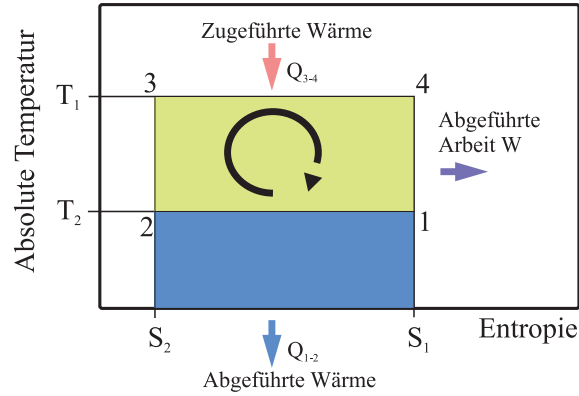


Abbildung 2.8: Der Carnot Prozess im TS-Diagramm

Daraus lässt sich unter Zuhilfenahme des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (Gl. 2.16) der Carnot-Wirkungsgrad ableiten (Gl. 2.17).

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2.16)$$

$$\eta_{carnot} = \frac{Q_{3,4} + Q_{1,2}}{Q_{3,4}} = \frac{W}{Q_{3,4}} \quad (2.17)$$

Gleichung 2.17 ist gleichbedeutend mit Gleichung 2.15, und es wird deutlich, dass der Wirkungsgrad eines TEG entsprechend Gleichung 2.14 in großem Maße von der Temperaturdifferenz zwischen kalter und warmer Seite abhängt. Daher eignen sich insbesondere Materialien welche durch hohe Schmelzpunkte und niedrige Wärmeleitfähigkeiten ein möglichst großes ΔT zulassen. Bei einer Arbeitstemperatur von 300 - 400 K berechnet sich η_{carnot} zu 0,25. Verglichen damit erreicht η_{carnot} einen Wert von 0,40 bei einer Arbeitstemperatur von 300 - 500 K.

Durch Einsatz von Halbleitermaterialien im Vergleich zu metallischen Materialien, kann der Gesamtwirkungsgrad von TEGs auf bis zu 8% gesteigert werden. Gebräuchliche Materialien mit diesen Wirkungsgraden sind Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe , BiSb oder FeSi_2 . Gegenwärtig sind keine Werkstoffe mit besseren (reproduzierbaren) thermoelektrischen Eigenschaften bekannt [8]. Zwar liegen diese Wirkungsgrade noch weit unter denen anderer Wärmekraftmaschinen, aber die Vorteile thermoelektrischer Generatoren sind vor allem die Langlebigkeit und Verschleißfreiheit, da es keine beweglichen Teile gibt. Zudem kann auch geothermische Wärme oder Abwärme anderer Wärmekraftmaschinen genutzt werden, welche für den Prozess der Gewinnung elektrischer Energie sonst nicht mehr genügend Wärmeenergie besitzen.

Vereinzelte werden sogenannte Radioisotopen-Thermogeneratoren eingesetzt. Die erforderliche Hitze wird durch die Zerfallsreaktion von bleihaltigem Plutoniumdioxid geliefert. Die Raumsonde Cassini besitzt einen solchen thermoelektrischen Generator mit einer Leistung von 300 - 500 W (Abb. 2.9). Der Generator verfügt über eine Lebensdauer von mehr als 100 Jahren. Nach der Halbwertszeit von etwa 85 Jahren von PuO_2 werden immer noch etwa 100 - 150 W Leistung erzeugt [2]. Durch die große Temperaturdifferenz zwischen der Kälte des Weltalls und der durch die Zerfallsreaktion erzeugten Wärme wird hier auch mit vergleichsweise schlechten Materialien ein akzeptabler Wirkungsgrad erreicht, da der TEG bei einer Temperatur nahe des absoluten Nullpunkts arbeitet und η_{carnot} daher nahe 1 ist. Zurzeit strebt man danach, solche thermoelektrischen Generatoren verstärkt auch zur Nutzung von Abwärme, z. B. in Kraftfahrzeugen, Blockheizkraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen einzusetzen. Man benötigt jedoch temperatur- und oxidationsbeständige Verbindungen, da die Temperaturen von Abgasströmen im Bereich von 850 - 1100 K liegen können. Diese Eigenschaften werden von Boriden erfüllt, da sie sehr resistent gegenüber chemischen Einflüssen auch bei hohen Temperaturen sind.

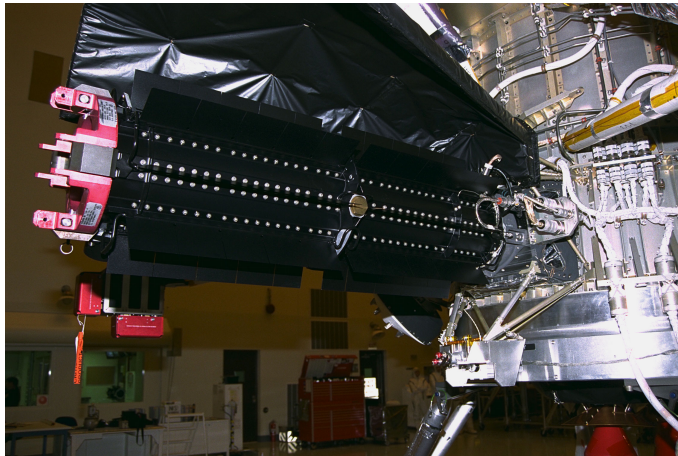


Abbildung 2.9: Der Radioisotopen-Thermogenerator der Raumsonde Cassini [2]

2.2 Präparative Methoden

2.2.1 Allgemeines

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Bor und borreichen Metallverbindungen von über 2300 K erfordert die direkte Festkörpersynthese von Boriden aus den Elementen sehr hohe Temperaturen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Methoden des induktiven Erhitzens sowie des Erhitzens im elektrischen Lichtbogen verwendet. Alle in dieser Arbeit gezeigten Boride, wie auch elementares Bor selbst, weisen bei Raumtemperatur eine hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser auf. Somit ist keine Lagerung unter Schutzgas erforderlich. Ab einer Temperatur von ca. 900 - 1000 K gehen diese Boride - und auch elementares Bor - Reaktionen mit der Luft ein, wodurch das Arbeiten unter Schutzgas erforderlich wird. Hierbei lassen sich nur reine und getrocknete Edelgase (in diesem Fall Argon) verwenden, da die Nutzung von Stickstoff als Schutzgas zu meist nicht erwünschten Nitriden führt.

Zur Herstellung von phasenreinen Boriden sind somit sehr reine Ausgangsstoffe sowie eine sorgfältige Prozessführung erforderlich, da ein nachträgliches Aufreinigen der erhaltenen Phasen meist unmöglich ist.

2.2.2 Hochfrequenz-Induktionsofen

2.2.2.1 Prinzip

Zur Aufheizung eines beliebigen Materials muss Wärme mittels Konvektion, Strahlung oder Wärmeleitung auf eine Probe übertragen werden. Als Beispiele sind elektrische Widerstandsöfen für die Wärmeübertragung mittels Strahlung oder Kochplatten für Wärmeleitung zu nennen. Die erreichbaren Leistungsdichten sind hierbei recht gering, außerdem muss der Wärmeerzeuger eine höhere Temperatur aufweisen als die aufzuheizende Probe. Bei Temperaturen jenseits von 1300 K kommt hinzu, dass kein Quarzglas mehr verwendet werden kann und das Arbeiten unter Schutzgas somit erschwert wird.

Mit Hilfe eines Induktionsofens lassen sich elektrisch leitende Materialien direkt erwärmen und aufschmelzen. Die Energie wird mittels Induktor in das Werkstück gebracht, wodurch sich hohe Leistungsdichten erreichen lassen bei gleichzeitiger Minimierung der Wärmeübertragungsverluste.

Einige erreichbare Leistungsdichten sind nachfolgend aufgeführt:

- Konvektion (Wärmemitnahme durch Molekularbewegung): $\approx 0.5 \text{ Wcm}^{-2}$
- Strahlung (Widerstandsofen): $\approx 8 \text{ Wcm}^{-2}$
- Wärmeleitung (Kochplatte, Heizpilz): $\approx 20 \text{ Wcm}^{-2}$
- Flamme (Brenner): $\approx 1\,000 \text{ Wcm}^{-2}$
- Induktionserwärmung: $\approx 30\,000 \text{ Wcm}^{-2}$

2.2.2.2 Grundlagen induktiver Erwärmung

Das induktive Erwärmen basiert auf der Ausnutzung von Wirbelstromeffekten, die durch ein elektrisches Wechselfeld erzeugt werden. Wirbelströme besitzen keine festen Bahnen, die Induktionsstromlinien bilden vielmehr in sich geschlossene Wirbel aus und erzeugen gemäß der LENZ'schen Regel ihrerseits ein Magnetfeld, das - je nach Bewegungsrichtung - parallel oder antiparallel zum ursprünglichen Magnetfeld gerichtet ist. Dieser sich zeitlich ändernde magnetische Fluss $\frac{d\Phi}{dt}$ induziert in einer ihn umgebenden Leiterschleife (Abb. 2.10) eine Spannung U_{ind} . Zusammengefasst ergibt sich das 1831 von FARADAY formulierte Induktionsgesetz:

$$U_{ind} = -n \cdot \frac{d\Phi}{dt} = - \left(\chi_m \cdot \mu_0 \cdot A \cdot \frac{n^2}{l} \right) \cdot \frac{dI}{dt} = -L \cdot \frac{dI}{dt}$$

U_{ind} = induzierte Spannung [V]

χ_m = magnetische Suszeptibilität (materialabhängig) [m^3/mol]

μ_0 = magnetische Feldkonstante [H/m]

A = Spulenfläche [m^2]

n = Windungszahl der Spule [N]

l = Länge der Spule [m]

L = Selbstinduktionskoeffizient [H]

Φ = magnetischer Fluß [Wb]

I = Stromstärke [A]

t = Zeit [t]

Durch die Verwendung von hochfrequentem Wechselstrom $\frac{dI}{dt}$ werden also Änderungen des elektrischen Feldes verursacht und somit elektrische Spannungen im Werkstück induziert. Hieraus resultieren Wirbelströme, durch die nach dem

JOULE'schen Gesetz Wärme entsteht.

$$E = I^2 \cdot R \cdot t$$

E = Energie (hier: Wärmeenergie) [J]

R = OHM'sche Widerstandskomponente der Werkstückimpedanz [Ω]

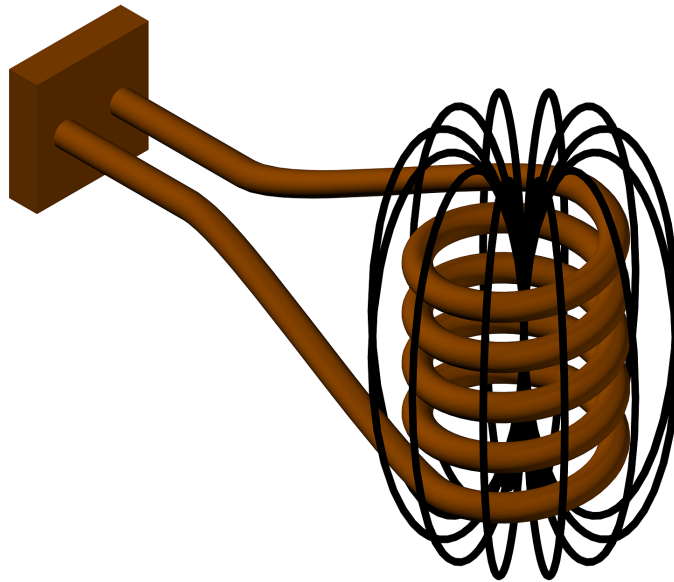


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Induktors aus Kupfer (Feldlinien in schwarz dargestellt) (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition)

2.2.2.3 Apparativer Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Hochfrequenz-Induktionsöfen (Abb. 2.11) verwendet, wobei die verwendeten Hochfrequenzgeneratoren (AXIO 10/450 und Tru-Heat HF 5010 der Firma Hüttinger¹ und Außenkreise die gleichen Leistungsdaten haben:

- Ausgangsleistung 10 kW
- Arbeitsfrequenz 50-450 kHz
- Spannungsversorgung 3 · 400 V, 50 Hz
- Anschlußleistung 12.5 kW

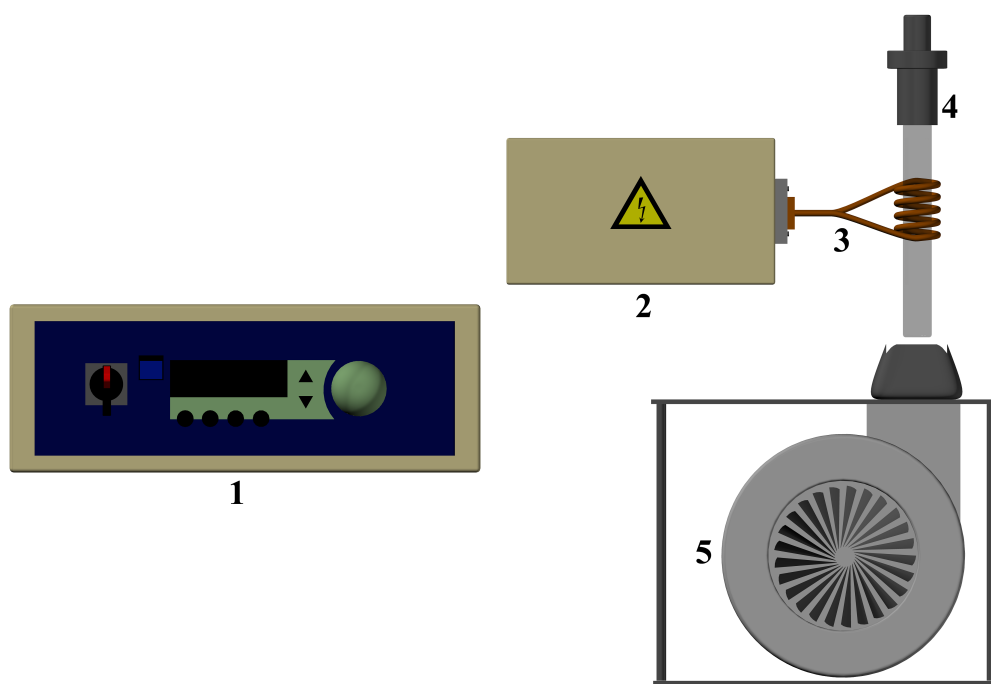


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau des verwendeten Hochfrequenz-Induktionsofens mit luftgekühltem Reaktor
 1. Hochfrequenzgenerator 2. Außenkreis 3. Induktor 4. Quarzglasreaktor 5. Radiallüfter (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition)

¹ Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG, Freiburg

Die Geräte bestehen jeweils aus dem Hochspannungsgenerator, einem Außenkreis sowie dem Induktor. Zur optimalen Anpassung des benötigten Feldes an die verwendeten Tiegel gibt es unterschiedliche Induktoren, die sich in ihren Durchmessern und der Anzahl der Windungen unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Induktoren mit folgenden Maßen verwendet:

Spule	\varnothing_{Innen}	\varnothing_{Aussen}	$N_{Windungen}$	Reaktor
1	87 mm	105 mm	4	Wasser
2	45 mm	60 mm	4	Luft
3	45 mm	60 mm	5	Luft
4	45 mm	60 mm	6	Luft

Generator, Außenkreis und Induktor haben je einen unabhängigen Kühlwasseranschluss und werden mit je ca. 250-300 l/h Kühlwasser (293 K) versorgt. Der Kühlerdurchfluss wird mittels Magnet-Schwebekörper-Durchflussmesser im Kühlwasser rücklauf überwacht. Bei Über- oder Unterschreitung des Kühlwasserflusses innerhalb eines einstellbaren Intervalls werden alle Kühlwasserzuleitungen durch Magnetventile abgeschaltet, sowie der Generator vom Stromnetz getrennt. Im Falle von Kühlwasser-Leckagen, löst ein Feuchtigkeitssensor die Notabschaltung aus.

Durch die große Variabilität der einsetzbaren Induktoren sind zwei prinzipiell unterschiedliche Aufbauten von Reaktoren möglich: Zum Einen gibt es die Möglichkeit, einen doppelwandigen, wassergekühlten Glasreaktor (Abb. 2.12) zu verwenden, der unter Schutzgas betrieben wird. Dabei ist der Außenmantel aus Duranglas gefertigt, um die bei hohen Temperaturen entstehende UV-Strahlung abzuschirmen. Er selbst ist jedoch keinen Temperaturbelastungen ausgesetzt, da er lediglich mit dem Kühlwasser und der Umgebungsluft in Kontakt steht. Der Innenreaktor hingegen ist aufgrund hoher thermischer Abstrahlung und extremer Temperaturunterschiede zwischen Probe und Kühlwasser aus Quarzglas gefertigt. Die Reaktoren sind über einen Glasflansch mit Gummidichtung verbunden. Der Innenreaktor besitzt am Boden eine Ausbuchtung nach innen, in die das Rohr des Kühlwasserzulaufs ragt. Auf diese Ausbuchtung wird ein ebenfalls aus Quarzglas gefertigter Träger gesetzt, auf den, je nach verwendetem Tiegel, diverse Tiegelträger oder Abstandshalter aus Bor-nitrid beziehungsweise Tantal gestellt werden. Induktionsöfen ähnlicher Bauart zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen wurden bereits in anderen Arbeiten [12–14] beschrieben. Durch die hohe Kühlrate des turbulent strömenden Wassers entlang der

Reaktorwand kann dieser Aufbau für Langzeitreaktionen oder bei kritischen Reaktionsbedingungen mit leicht siedenden Metallen wie Na oder Ca verwendet werden. Selbst im Falle eines (Innen-)Reaktorbruchs dringt das Kühlwasser lediglich in diesen ein, stoppt die Reaktion und durch das Unterschreiten des Wasserwächters wird der gesamte Strom- und Wasserkreislauf gestoppt. Der Außenreaktor wird dadurch nicht beschädigt und dämmt die unkontrollierte Reaktion ein. Mit diesem Aufbau werden Temperaturen von ca. 2 300 K erreicht.

Zum Anderen kann ein einfacher einwandiger Quarzglasreaktor verwendet werden, der mittels Radiallüfter², wie in Abbildung 2.11 gezeigt, von unten gekühlt wird. Zur Luftstromführung dient ein Trichter aus Polyimid, welcher am Ausgang des Lüftergehäuses angebracht ist. Polyimid ist für einen Kunststoff relativ temperaturstabil und bietet den Vorteil, dass es nicht an das Induktionsfeld ankoppeln kann. Der Quarzreaktor besteht aus einem einseitig plan geschmolzenen Quarzglasrohr und wird durch zwei Dichtungen mittels Edelstahl-Gewindekopf (Abb. 2.13) versiegelt und per Kleinflansch mit einer Schutzgasanlage verbunden. Dadurch ist ein leichter Austausch des Reaktors sowie hohe Gasdichtigkeit gewährt. Der Hauptvorteil dieses Aufbaus ist die Verwendung eines Induktors mit kleinerem Außendurchmesser. Dies wiederum resultiert in höheren Leistungsdichten am Reaktionstiegel und es werden Temperaturen von weit über 2 500 K erreicht. Die Luftkühlung ist auch bei diesen Temperaturen ausreichend dimensioniert, um die entstehende Hitze vom Quarzglasreaktor abzuführen und diesen auf maximal 1 000 K zu erhitzen. Zur weiteren Sicherung dieses Aufbaus wird die Lüfterdrehzahl überwacht und bei Ausfällen bzw. Unterschreiten von $1\,500\text{ Umin}^{-1}$ der Hochfrequenzgenerator mittels Schütz vom Netz getrennt.

2.2.2.4 Generatorsteuerung und Überwachung

Der Generator kann manuell am Gerät gesteuert werden. Einfacher gestaltet es sich, den Generator mittels RS232 und einer Steuersoftware am Computer zu bedienen und die Reaktionsparameter zu protokollieren. Mit Hilfe der Entwicklerumgebung LABVIEW [15] wurde ein mit graphischer Benutzeroberfläche ausgestattetes Computerprogramm erstellt, mit dessen Hilfe der Induktionsofen sowohl über direkte Leistungsvorgaben für den Generator, als auch über Temperaturvorgaben an das

² Radiallüfter G3G160-AC50-01, EBM Papst, Muldingen

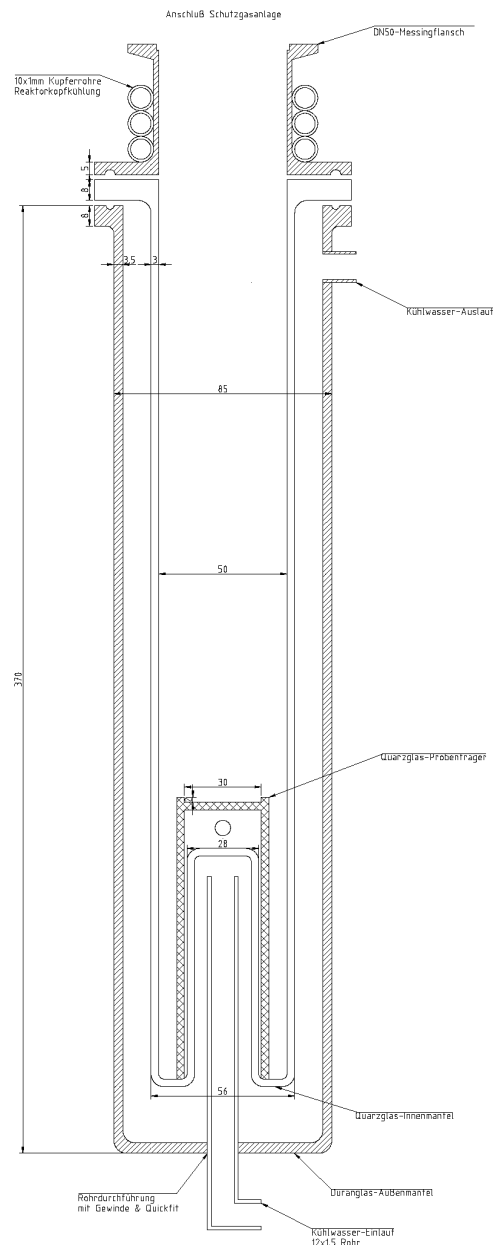


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau des HF-Reaktors [12]

Pyrometer Metis MS09^{3,4} betrieben werden kann [12]. Weiterhin verfügt das Programm über die Möglichkeit, Leistungsrampen einzustellen und alle Messparameter zeitabhängig aufzuzeichnen.

³ Sensortherm GmbH, Frankfurt

⁴ Wellenlänge 900 nm; Meßbereich von 1 000-2 800 K.

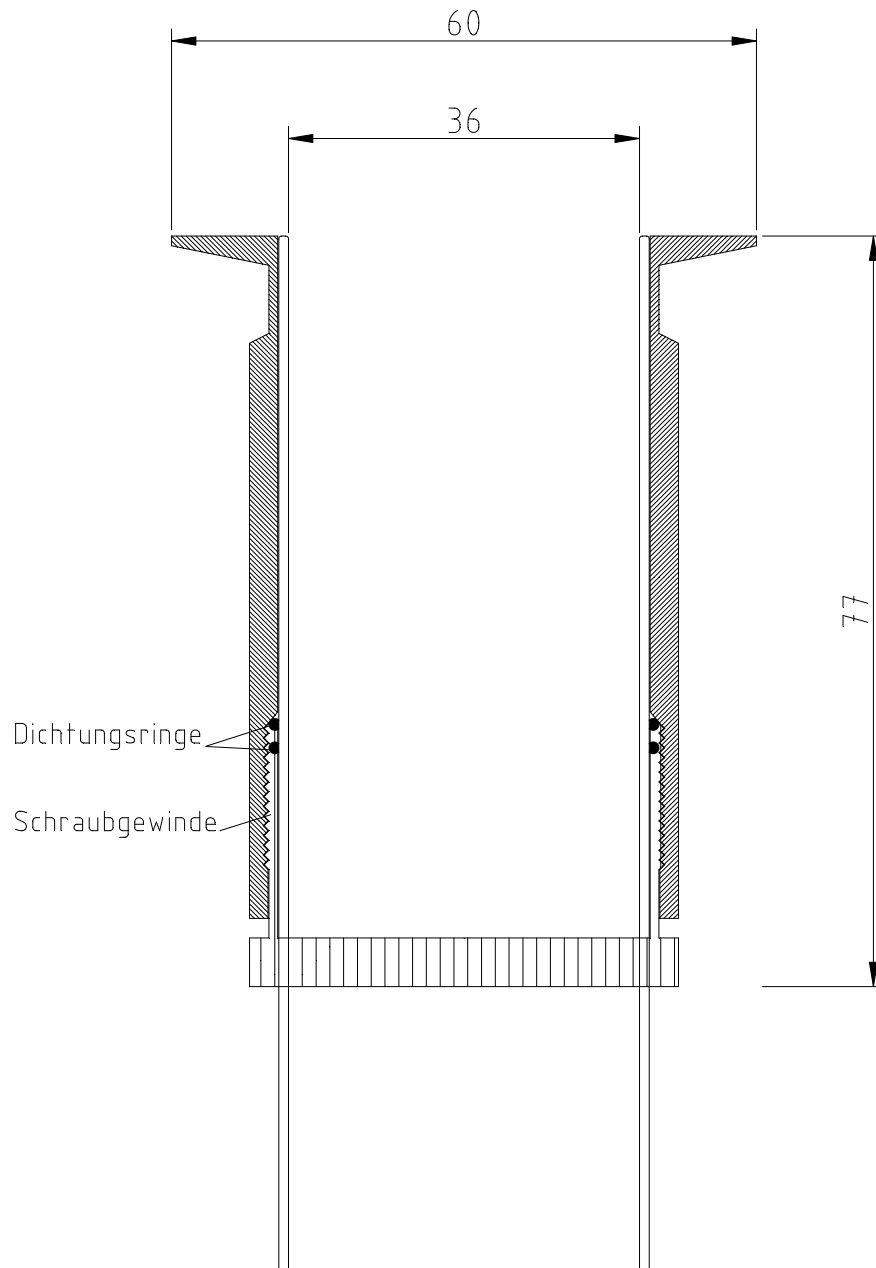


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau des Reaktorkopfs (Erstellt mit QCAD 2.0)

2.2.2.5 Tiegelmaterialien

Durch induktives Aufheizen kann eine elektrisch leitende Probe direkt erhitzt werden. Es ist jedoch in den meisten Fällen notwendig, einen Ankopplungstiegel zu verwenden. Dieser hat den Vorteil, dass durch ihn auch schlecht oder gar nicht leitfähige Proben erhitzt werden können und es im Falle von Halbleitermaterialien

nicht zu einer schlagartigen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und dadurch zu einer plötzlichen veränderten Ankopplung kommt, sondern kontinuierlich aufgeheizt werden kann. Zudem besitzen geringe Probenmengen ein großes und daher unvorteilhaftes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, sodass bei Temperaturen ab ca. 1 300 K die abgestrahlte Wärmeenergie der aufgenommenen Energie aus dem Wechselfeld entspricht und keine weitere Temperaturerhöhung möglich ist. Als geeignete Materialien haben sich Glaskohlenstofftiegel⁵ sowie Tantaltiegel⁶ erwiesen. Zur Vermeidung von Kohlenstoffeintrag in die Probe und zur Materialschonung werden die Außentiegel mit Bornitrid-Innentiegeln (BN)⁷ bestückt. BN erweist sich auch bei Temperaturen von über 2 800 K als inert gegenüber Boriden. Zusätzlich kann durch die einfache Bearbeitung der BN Tiegel nahezu jede Form gewählt werden, was sich wiederum direkt auf die Form der Probe auswirkt, d.h. geschmolzene und gesinterte Proben können in direkt messbare Formen überführt werden. Die Verwendung von BN erfordert eine Vorbehandlung des Werkstücks, da sich durch den Herstellungsprozess noch Reste von B_2O_3 befinden. Um diese Reste aus dem BN zu waschen, muss das Werkstück bei Raumtemperatur in absolutiertem Ethanol zehn Stunden pro Millimeter Wanddicke ausgelaugt werden.

2.2.3 Lichtbogenofen

Der elektrische Lichtbogenofen (Abb. 2.14) wird über einen Schweißgleichrichter⁸ mit Hochfrequenz-Zündvorrichtung betrieben. Es können maximale Stromstärken vorgegeben und mittels verbundenem Fußpedal die gewünschten Stromstärken sehr genau eingestellt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, eine Probe vorzuschmelzen, mit höherer Stromstärke aufzuschmelzen und im selben Arbeitsgang die Stromstärke soweit zu verringern, dass möglichst wenige Spannungsrisse in der Probe verursacht werden.

Der Lichtbogenreaktor (Abb. 2.15) besteht aus doppelwandigem Borsilicatglas, welches im Bereich der Probe und Schweißnadel wassergekühlt und auf der Innenseite zur weiteren Abschirmung durch ein austauschbares Quarzglasrohr ergänzt wird. Der Reaktor ist an eine Schutzgasapparatur angeschlossen, sodass der eigentliche Schmelzvorgang unter Inertgas durchgeführt werden kann. Der eingestellte Inertgasdruck sollte im Bereich von 0,7-0,8 bar liegen, da unterhalb dieser Grenzen

⁵ HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH, Thierhaupten

⁶ Plansee SE, Tirol, Österreich

⁷ Hexagonales BN MYCROSINT® S, ESK Ceramics GmbH und Co. KG, Kempten

⁸ Fa. Fronius, Neuhaus-Dorfborn, Modell Transtig 1600, maximale Stromstärke 160 A

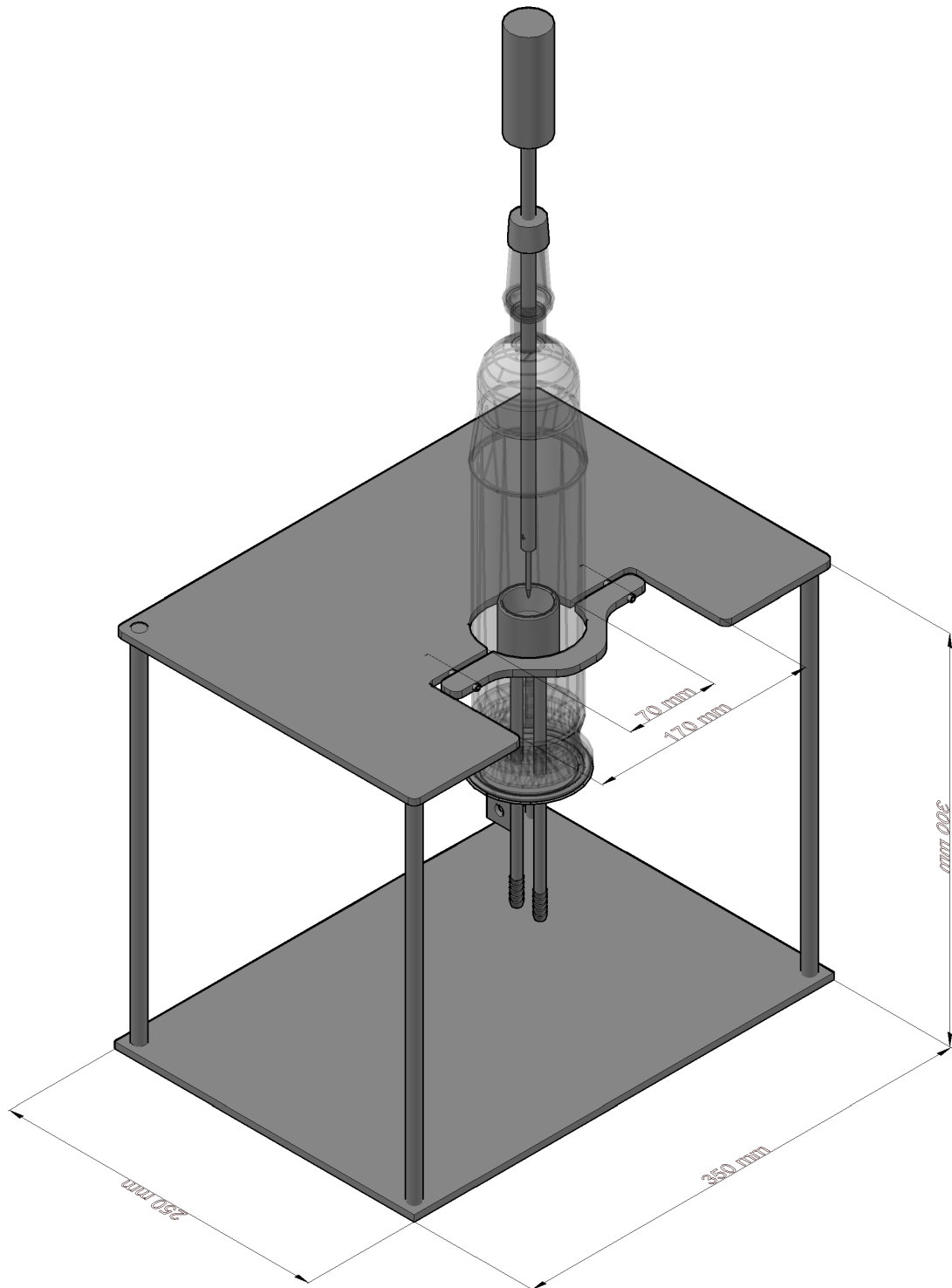


Abbildung 2.14: Elektrischer Lichtbogenofen (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition)

ein Zünden des Lichtbogens sehr schwierig ist. Da sich das Inertgas während des Schmelzvorgangs stark aufheizen kann, sollte der eingestellte Druck nicht zu hoch sein, da sonst ein Überdruck entstehen kann.

Die zu schmelzende Probe befindet sich in Form eines Presslings in einem wassergekühlten Kupfertiegel (Abb. 2.16). Dieser ist über tragende Kühlwasserkupferrohre mit dem Gleichrichter verbunden und fungiert somit zugleich als Elektrode. Durch die Wasserkühlung und ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit des Kupfers besteht keine Gefahr der Probenverunreinigung durch Kupfer.

Die Anode, in Form einer austauschbaren Schweißnadel aus Wolfram, kann über eine Kupferlanze per Hand über der Probe hin- und herbewegt werden, um ein einheitliches Aufschmelzen der Probe zu gewährleisten. Trifft der Lichtbogen direkt in die Probe können Temperaturen von ca. 3700 K erreicht werden. Hierfür wird eine gewisse elektrische Leitfähigkeit der Probe vorausgesetzt. Bei Heißleitern muss daher teilweise erst die Probe mit dem Lichtbogen leicht angeschmolzen werden, bis der Lichtbogen von der Tiegelwand in die Probe eindringt.

Der Lichtbogenofen bietet diverse Vorteile gegenüber anderen Öfen. Zum einen können durch relativ einfachen Aufbau bei geringen Kosten sehr hohe Temperaturen erreicht werden. Bei solch hohen Temperaturen können die Reaktionen in der Schmelze erfolgen, welches für Festkörpersynthesen zu extrem kurzen Reaktionszeiten führt. Zudem kann der Lichtbogen abrupt abgeschaltet werden, wobei, bedingt durch die Wasserkühlung des Kupfertiegels, abgeschreckte Phasen erhalten werden. Einige dieser Vorteile können allerdings, je nach Verwendung, auch Nachteile darstellen. So können beim Schmelzen mittels Lichtbogen eine oder mehrere Ausgangsmaterialien durch die hohe Temperatur verdampfen, da teilweise der Siedepunkt einiger Elemente schon weit überschritten ist. Schnelle Abkühlraten können je nach Probe zu solch starken Spannungen führen, dass einige Proben direkt nach beendetem Schmelzvorgang zerspringen. Durch die Verwendung von Wolframlanzen als Elektrode besteht die Gefahr der Verunreinigung der Produkte (Wolframboride).

Der elektrische Lichtbogenofen kann zusätzlich mit einem Träger für Tantaliegel bestückt werden. So können die aus Tantalrohr und -blech hergestellten Tiegel unter Schutzgas dicht verschlossen werden.

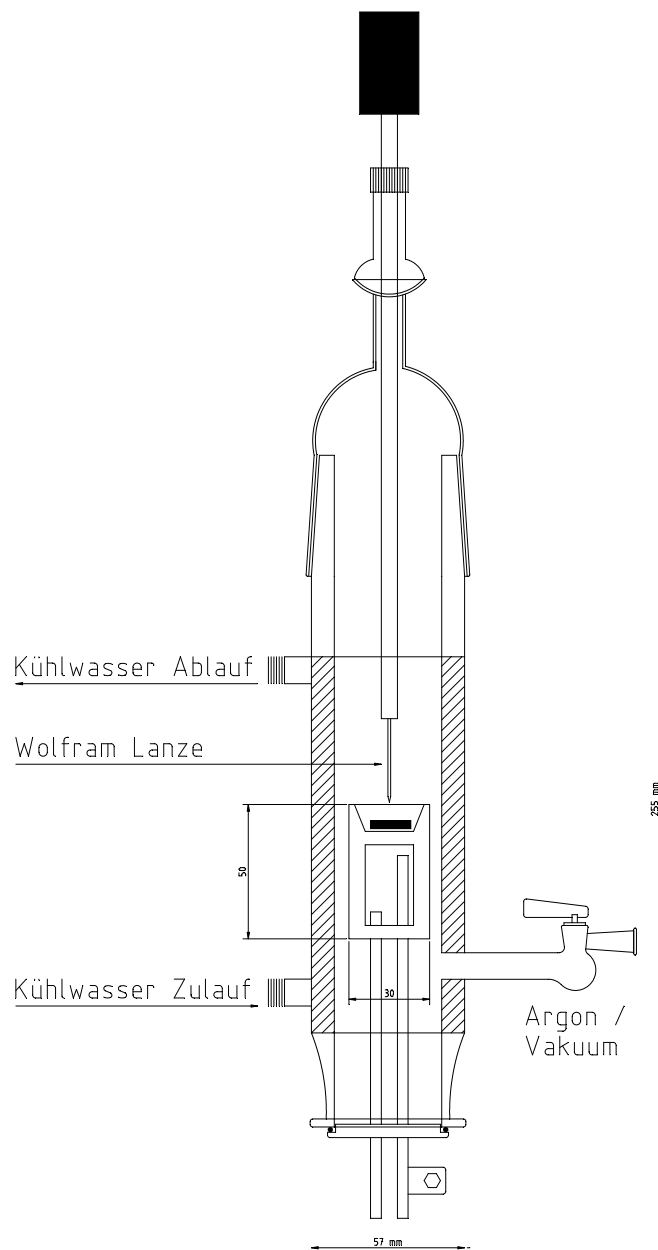


Abbildung 2.15: Elektrischer Lichtbogenreaktor (Erstellt mit QCAD 2.0)

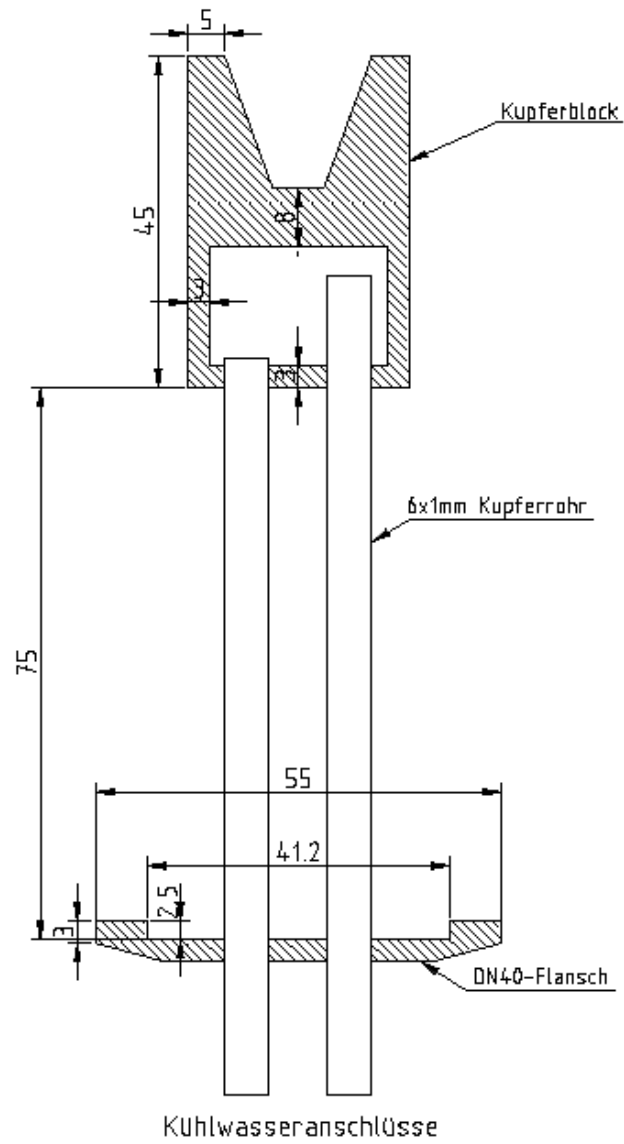


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Kupferbechers des Lichtbogenofens [12]

2.2.4 Metalldestillationsanlage

Da zur phasenreinen Herstellung von Festkörperverbindungen zumeist keine Aufreinigungsschritte unternommen werden können, müssen schon die verwendeten Ausgangsstoffe von hoher Reinheit sein. Alle in dieser Arbeit verwendeten Erdalkalimetalle wurden aus diesem Grund frisch destilliert.

Die destillative Aufreinigung erfordert ein durch eine Turbomolekularpumpe erzeugtes Hochvakuum sowie hohe Temperaturen, welche mittels eines herkömmlichen Widerstands-Rohrofens erreicht werden können. Um den Druck am Rezipienten weiter zu verringern, sowie zum Schutz der Pumpe, besitzt die Apparatur (Abb. 2.17) zudem zwischen Pumpe und Destillationskammer eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Destillationskammer, der wassergekühlte Kühlfinger, sowie die direkt an der Pumpe befindlichen Flanschverteiler sind aus rostfreiem Edelstahl gefertigt, die Kühlfalle hingegen aus herkömmlichem Glas. Das zu reinigende Metall befindet sich in einem aus Tantal gefertigten Tiegel wenige Zentimeter unterhalb des Kühlfingers.

Nach erfolgter Destillation wird die Apparatur mit Argon geflutet und die Destillationskammer mittels Ventil verschlossen. Sie kann unter Luftausschluss in eine Glovebox eingeschleust werden.

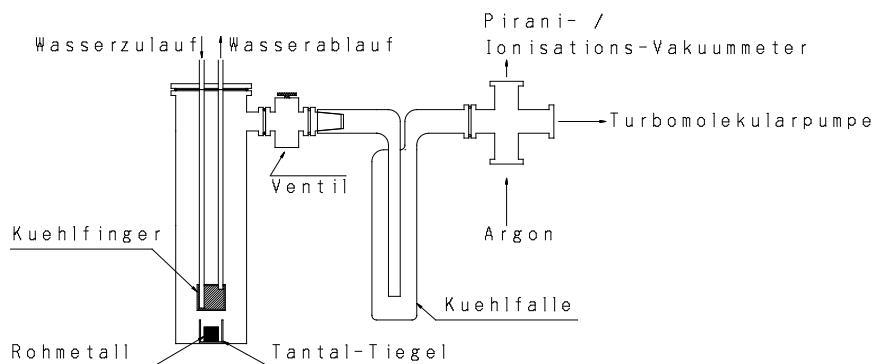


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau einer Metalldestillations-Apparatur
(Erstellt mit QCAD 2.0)

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Probenpräparation

Zur Untersuchung von Kristallstrukturen bietet sich der Einsatz der Diffraktometrie an. Es ist hierbei möglich, kristalline Substanzen anhand ihres Beugungsmusters zu identifizieren oder ihre Kristallstruktur zu ermitteln. Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung kann zusätzlich auf die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) zurückgegriffen werden.

Zur Analyse pulverförmiger Proben stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Präparation zur Verfügung. Das Pulver kann in eine Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,1 - 0,8 mm gefüllt werden, die zugeschmolzen wird, oder dünn auf einem Klebestreifen⁹ verteilt werden. Die erste Variante ist aufgrund der Minimierung von Anisotropie-Effekten¹⁰ zu bevorzugen, jedoch besteht bei unvorteilhaften Kristallitgeometrien auch bei der Verwendung einer Kapillare die Gefahr unerwünschter Anisotropie-Effekte. Pulverförmige kristalline Proben sollten idealerweise Korngrößen von ca. 1-10 μm aufweisen, um eine statistische Orientierung zu gewährleisten und eine Reflexverbreiterung zu minimieren. Im Falle von stark absorbierenden Proben muss ein Teil der Probenmenge durch Glaspulver ersetzt werden.

Für die rasterelektronenmikroskopische und energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchung wird die Probe mit einem leitfähigen, kohlenstoffhaltigem Klebepad auf einen zylindrischen Aluminium- oder Kupferträger geklebt. Schlecht leitende Proben müssen zusätzlich mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff beschichtet werden, um die einfallenden Elektronen abzuleiten.

2.3.2 Röntgenbeugung

2.3.2.1 Prinzip

Die Röntgenstreuung befasst sich mit der winkelabhängigen Intensitätsverteilung von gestreuten Röntgenstrahlen an einem Körper. Sind die untersuchten Proben kristalline Feststoffe, so ist dies ein Spezialfall: die sogenannte Röntgenbeugung. Der gesamte Beugungsprozess basiert auf der Wechselwirkung von Röntgenwellen mit den Elektronen des bestrahlten Körpers. Ein Elektron wird durch eine Primärwelle

⁹ 3M Scotch Magic 810

¹⁰ Durch anisotrope Anordnung der Kristallite kann es zu Intensitätsschwankungen bis hin zur Auslöschung einiger Reflexe kommen

in erzwungene Schwingungen versetzt. Es strahlt dann seinerseits eine Elementarkugelwelle ab. Elektronen in Nachbarschaft zueinander beeinflussen sich somit gegenseitig und es kommt zu Interferenzerscheinungen (Abb. 2.18). Diese Interferenz ist abhängig vom Winkel zwischen Strahlachse und Beobachtungspunkt.

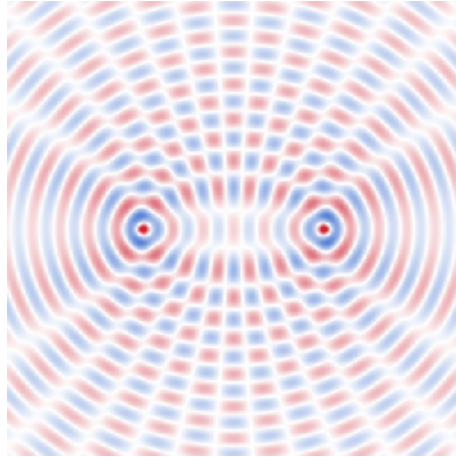


Abbildung 2.18: Interferenzmuster am Beispiel zweier benachbarter Atome

Die im Kristall von jedem Gitterpunkt ausgehenden Wellen können daher miteinander interferieren und zwar entsprechend ihrer Anordnung und Abstände zueinander. Die beiden Teilwellen benachbarter Gitterpunkte schwingen in Phase, wenn die Phasendifferenz 2π bzw. die Wegdifferenz $n\lambda$ beträgt (n = ganze Zahl), und lösen einen Sekundärstrahl aus. Ist genau diese Bedingung nicht erfüllt, löschen die Teilwellen aller Gitterpunkte einander aus.

Diese Bedingung wird durch die LAUE-Gleichungen formuliert:

Tabelle 2.1: Laue-Gleichungen

entlang der a -Achse:	$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_a)$	$=$	$H\lambda$
entlang der b -Achse:	$a(\cos \beta_1 - \cos \beta_a)$	$=$	$K\lambda$
entlang der c -Achse:	$a(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_a)$	$=$	$L\lambda$

Die sechs Winkel sind die Winkel, die der Primärstrahl und der Sekundärstrahl mit den drei Achsenrichtungen a , b und c bilden (Abb. 2.19).

Da die geometrische Bedeutung der LAUE-Gleichungen schwierig zu veranschaulichen ist, bietet das BRAGG'sche Gesetz (Gl. 2.18) eine vereinfachte Darstellung der LAUE-Bedingungen. Hierbei wird eine Reflexion der monochromatischen Röntgen-

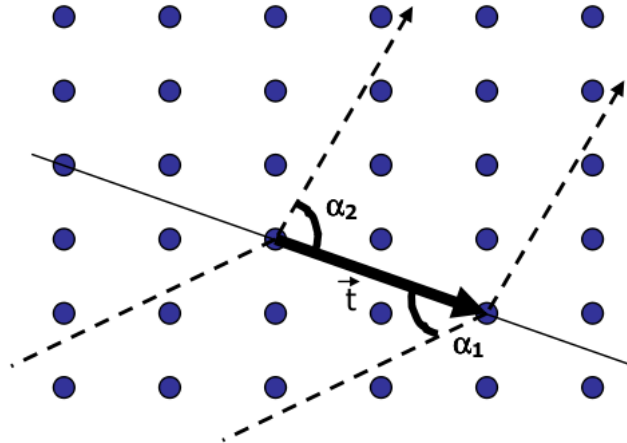


Abbildung 2.19: Beugung im Gitter

strahlen an einer Netzebene vorausgesetzt (Abb. 2.20). Der untere Strahl in Abbildung 2.20 durchläuft eine Weglänge $AB + BC$ bevor er an dem Beobachtungspunkt ankommt. Wenn diese Länge ein Vielfaches (n) der Wellenlänge (λ) ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz, also einem Signal in Beobachtungsrichtung. Ändert sich der Abstand (d) oder der Winkel (θ), dann ändert sich dieser Weg und ein Reflex ist für diese Netzebenenschar nicht mehr beobachtbar.

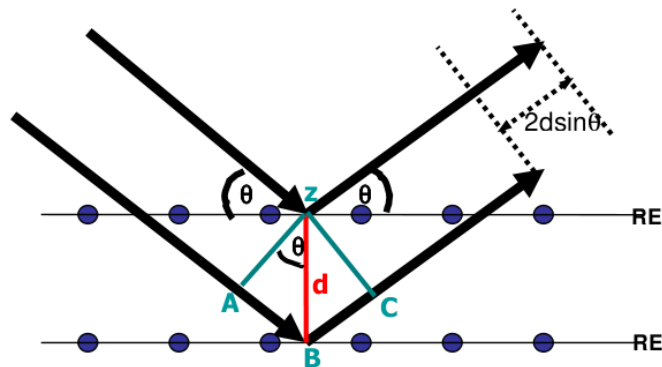


Abbildung 2.20: Geometrische Darstellung des BRAGG'schen Gesetzes

Durch diese einfache geometrische Darstellung kann das BRAGG'sche Gesetz folgendermaßen formuliert werden:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.18)$$

Die gemessene Winkelinformation gibt also Aufschluss über das Kristallgitter, die gemessene Intensität enthält Informationen über die Anzahl und räumliche Verteilung der Elektronen.

2.3.2.2 Pulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten Pulverdiffraktometer¹¹ besitzen eine DEBYE-SCHERRER-Geometrie (Abb. 2.21). Die Probenkapillare bzw. der Plattenhalter wird in der Mitte des Messkreises auf einen Probenträger aufgebracht, justiert und längs der Hochachse (respektive Längsachse) in Rotation versetzt. Nach Öffnen einer Shutterblende wird die Probe mit monochromatischer Ge(111)-Kupferstrahlung bestrahlt. Die Messung der Intensitäten und Beugungswinkel entlang des Messkreises erfolgt mittels beweglichem Detektor (z.B. PSD¹²), der mit einer Zählelektronik verbunden ist. Aus diesen Winkel-Intensitäts-Datenpaaren kann ein Diffraktogramm generiert werden.

2.3.2.3 Auswertung der Pulverdiffraktogramme

Das erhaltene Pulverdiffraktogramm kann mit bereits bekannten und charakterisierten Phasen, die in die PDF-Datenbank [16] aufgenommen wurden, verglichen werden. Die Reflexlagen und Intensitäten fungieren als Fingerabdruck der untersuchten Substanz. Es können auch mehrere Phasen nebeneinander identifiziert werden und durch Vergleich der relativen Intensitäten der gemessenen Reflexe Abschätzungen zu den enthaltenen Mengenanteilen gemacht werden. Werden neue Phasen erhalten, können die Gitterparameter sehr genau mittels Pulverdiffraktometrie ermittelt werden, da im Gegensatz zur Einkristalldiffraktometrie eine große Anzahl an Kristalliten vermessen wird. Diese liegen im Idealfall in jeder erdenklichen Orientierung relativ zum Beobachtungspunkt, wodurch eine statistische Mittelung etwaige Defekte einzelner Kristalle ausgleicht. Hierbei empfiehlt es sich, der zu messenden Probe eine sehr gut bekannte standardisierte Phase, zum Beispiel Silicium¹³, beizumengen, um gerätespezifische Verschiebungen der Reflexlagen zu berücksichtigen und zu kalibrieren.

¹¹STADI-P, STOE & Cie GmbH, Darmstadt

¹²Position Sensitive Detector = ortsempfindlicher Detektor, kann einen Winkelbereich von 40° erfassen

¹³NIST Standard Reference Material 640c mit zertifizierter Gitterkonstante 0.543119(6) nm

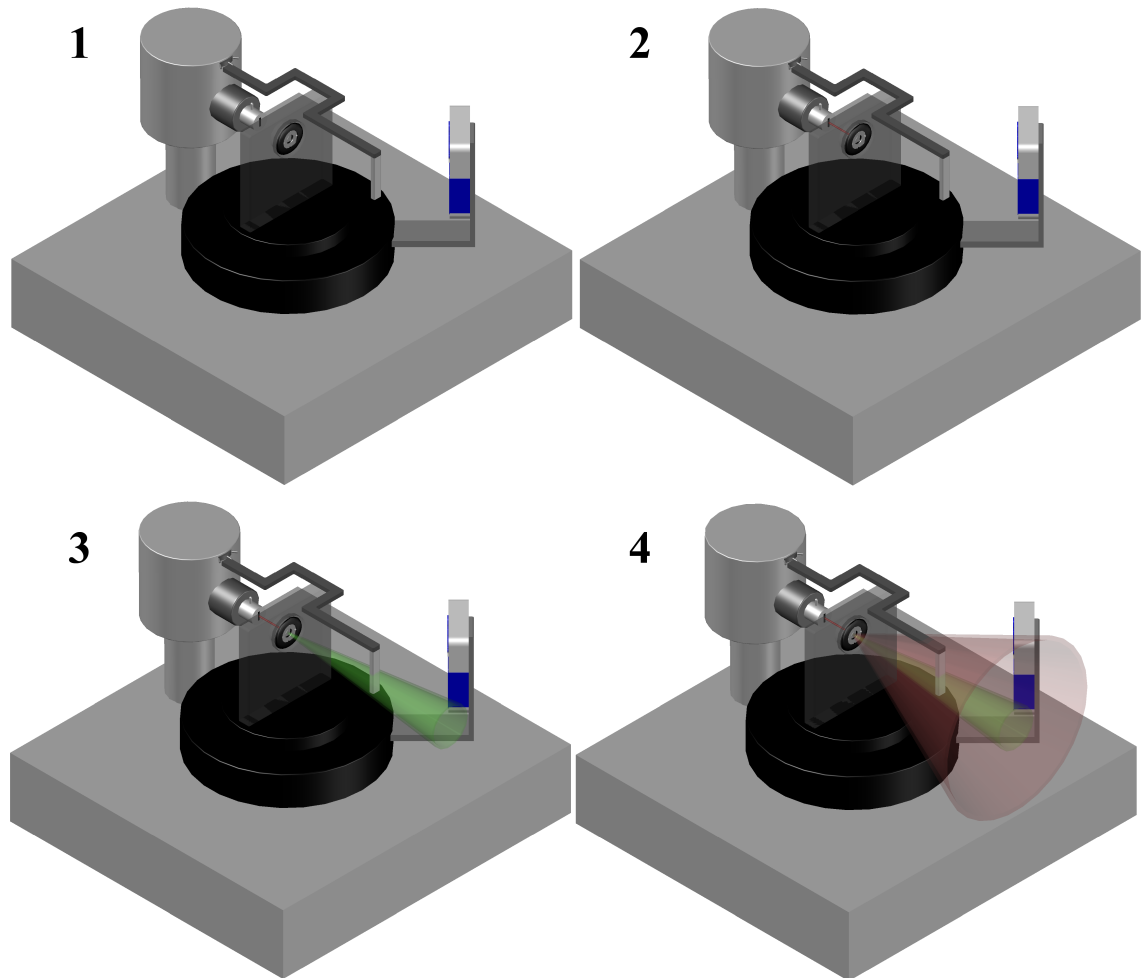


Abbildung 2.21: 1. Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers mit DEBYE-SCHERRER-Geometrie 2. Kupferstrahlung trifft auf die Probe im rotierenden Plattenhalter 3. Durch konstruktive Interferenz entsteht ein, bzw. 4. zwei Lauekegel welche vom Detektor entlang 2θ aufgenommen werden (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition)

2.3.2.4 Rietveld-Methode

Die RIETVELD-Methode ist ein vom niederländischen Physiker HUGO RIETVELD 1966 zur Kristallstrukturanalyse polykristalliner Proben mittels Neutronen- oder Röntgenstrahlung entwickeltes Rechenverfahren. [17, 18] Sie kann auch zur quantitativen Phasenanalyse, also zur quantitativen Bestimmung der kristallinen Komponenten einer pulverförmigen Probe, eingesetzt werden. Ausgehend von einem theoretischen Strukturmodell werden strukturelle und instrumentelle Parameter verfeinert. Als Verfahren zur Anpassung der berechneten an die gemessene Kurve findet die mathematische Methode der kleinsten Quadrate Anwendung. Diese Verfeinerungsschritte wiederholt man so lange, bis im Idealfall zwischen dem berechneten und dem gefunden Röntgenpulverdiffraktogramm kaum oder keine Unterschiede mehr bestehen.

2.3.2.5 Güte der Verfeinerung

Bei der Verfeinerung von Pulverdiffraktogrammen mittels RIETVELD-Methode erhält man verschiedene Parameter zur Beurteilung der Güte der Verfeinerung. Dazu zählen der Profil-R-Wert R_p (Gl. 2.19), der gewichtete Profil-R-Wert R_{wp} (Gl. 2.20), der erwartete R-Wert R_{exp} (Gl. 2.21) sowie der Goodness-of-Fit GOF (Gl. 2.22).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (2.19)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (2.20)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (2.21)$$

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.22)$$

y_{io} = beobachtete Intensität am Ort i

y_{ic} = berechnete Intensität am Ort i

w_i = Wichtungsfaktor $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$

N = Zahl der Beobachtungen

P = Zahl der freien Parameter

Der Goodness-of-Fit beschreibt somit das Verhältnis zwischen gemessener Güte und der durch die Verfeinerung erwartete Güte. Der GOF wird also 1 wenn $R_{wp}=R_{exp}$ gilt. Ein GOF » 1 deutet auf eine qualitativ schlechte Messung hin, ein GOF « 1 deutet auf unzureichende Anpassung des Modells hin.

2.3.3 Mikroskopische und spektroskopische Methoden

2.3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) bildet die Oberfläche einer zu untersuchenden Probe mit hoher Auflösung ab. Dies wird erreicht, indem ein beschleunigter Elektronenstrahl in einem bestimmten Raster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt wird. Zur Erzeugung des Elektronenstrahls kommen Wolframkathoden oder Lanthanhexaborid-Glühkathoden zum Einsatz, die beim Erhitzen Elektronen emittieren. Die Elektronen werden durch elektrische Felder beschleunigt (10-30 kV) und fokussiert. Auf der Oberfläche des Objekts werden Streu- und Sekundärelektronen erzeugt, welche detektiert und zur Erzeugung eines Oberflächenabbilds genutzt werden können. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei ca. 1 000 000:1, der praktisch erzielbare jedoch nur bei ca. 100 000:1. Das Rasterelektronenmikroskop liegt somit in seinem Auflösungsvermögen zwischen der Lichtmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie.

Für die Messungen wurde das Rasterelektronenmikroskop Joel JSM-6400 mit Oxford EDS-Detektor verwendet. Der schematische Aufbau eines solchen Gerätes ist in Abbildung 2.22 dargestellt.

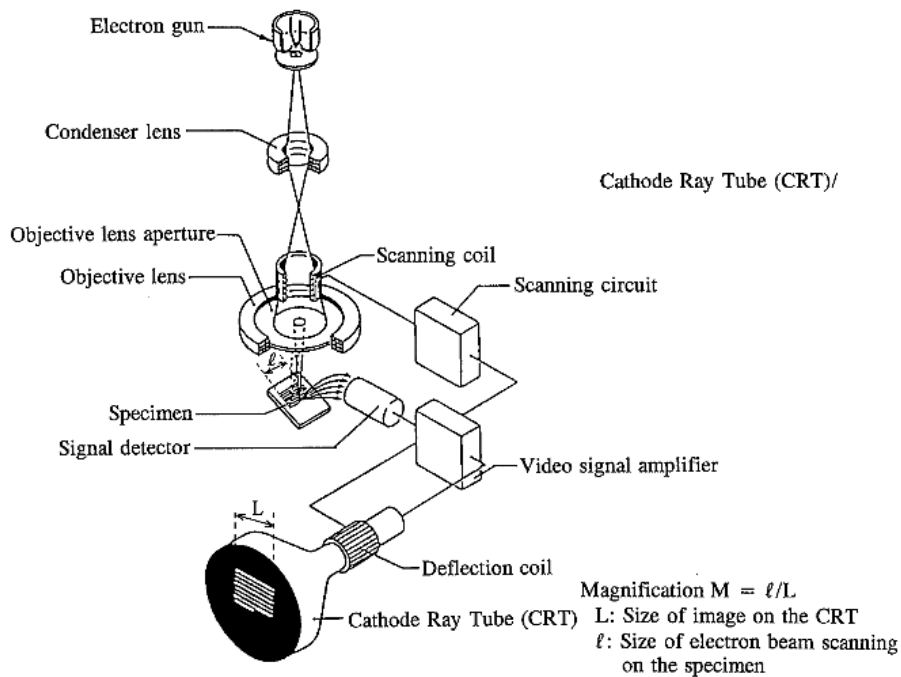


Abbildung 2.22: Aufbau des Rasterelektronenmikroskops [19]

2.4 Messung thermoelektrischer Eigenschaften

2.4.1 Prinzip

Wie in Kapitel 2.1.4 und darin in Gleichung 2.10 bereits beschrieben, sind zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften eines Materials drei physikalische Größen von Bedeutung:

- Seebeck-Koeffizient
- elektrische Leitfähigkeit / elektrischer Widerstand
- thermische Leitfähigkeit

Die Bestimmung dieser Eigenschaften bei hohen Temperaturen erfordert verschiedene Messgeräte und Methoden und daher unterschiedliche Probengeometrien.

2.4.2 Messung des Seebeck-Koeffizienten und des elektrischen Widerstands

2.4.2.1 Allgemein

Die Hochtemperaturmessungen der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Widerstände im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Linseis¹⁴ LSR-3 Messstand (Abb. 2.23) durchgeführt. Der Quarzreaktor des Messgeräts wird von vier Halogenlampen bis maximal 1 600 K allseitig beheizt. Zur Kühlung des Halogenofens und des Generators besitzt das Messgerät einen Kühlwasserkreislauf, der über eine Umwälzpumpe und Luftkühler betrieben wird. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und des elek-



Abbildung 2.23: Linseis LSR-3

trischen Widerstandes werden auf einer Probe insgesamt vier, in einer Reihe liegende, Kontaktpunkte benötigt. Das LSR-3 verfügt über vier Platin-Rhodium/Platin Thermoelemente (Typ S), die die Temperatur und Spannung an dem jeweiligen Kontaktpunkt erfassen können. Die vorgesehene Probengeometrie liegt zwischen 11 - 18 mm x 1-5 mm. Es gilt jedoch zu beachten, dass das Verhältnis der Länge zur Dicke der Probe einen Wert von drei nicht unterschreiten sollte, da bei sehr kurzen, dicken Proben keine ideale lineare Kontaktierung mehr möglich ist, was zu großen Abweichungen der Messwerte führt.

2.4.2.2 Elektrischer Widerstand: Vierletermessung

Durch die Kontaktierung von zwei unterschiedlichen (Halb-)Leitern, wie zum Beispiel Platin und Bor, entstehen Übergangswiderstände, die zur Verfälschung der Messung führen. Aus diesem Grund wird bei der Bestimmung des elektrischen

¹⁴Linseis Messgeräte GmbH, Selb

Widerstands die Vierleitermessung (Abb. 2.24) eingesetzt. Bei der Vierleiter-Messanordnung fließt über zwei der Leitungen ein bekannter elektrischer Strom durch den Widerstand. Die am Widerstand abfallende Spannung wird hochohmig über zwei weitere Leitungen gemessen und der zu messende Widerstand wird daraus nach dem OHM'schen Gesetz (Gl. 2.23) berechnet.

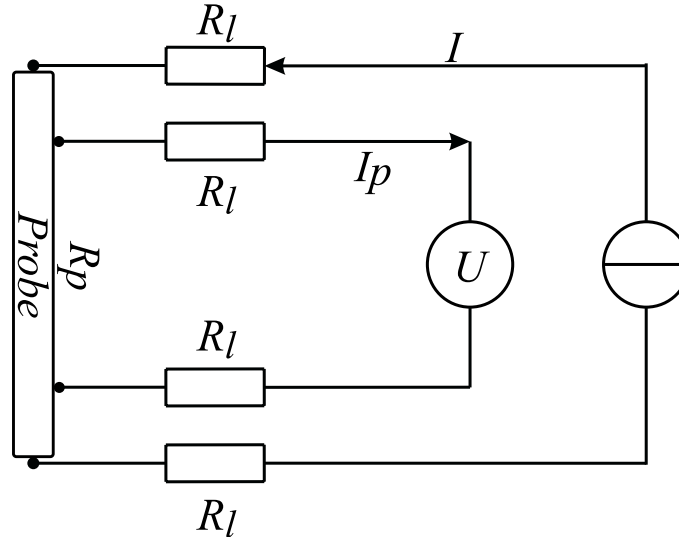


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Vierleitermessung

$$U = R \cdot I \text{ und } R_p = \frac{U_p}{I_p} \quad (2.23)$$

R_p = Widerstand der Probe

U_p = Spannungsabfall verursacht durch die Probe

I_p = Stromstärke nach Durchlaufen der Probe

2.4.2.3 Messung des Seebeck-Koeffizienten

Bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten werden die gleichen Kontakte wie bei der Vierleitermessung verwendet, allerdings fungieren dabei alle Kontakte gleichzeitig als Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur und als Spannungsmesser. Wie in Abbildung 2.25 zu sehen ist, wird mittels Zusatzheizung ein Temperaturgradient in der Probe erzeugt. Entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 2.1.2 entsteht dadurch eine Spannungsdifferenz, die durch jeweils zwei Kontakte gemessen werden kann. Für höhere Messgenauigkeit wird der Punkt i für die Messung der Spannungs-

differenz ΔU_i permutiert und entsprechend der Temperaturdifferenz $\Delta T_i = T_{w_i} - T_{k_i}$ gewichtet. Der genaueste Messpunkt liegt zwischen T_{w_1} und T_{k_2} bzw. U_1 und U_4 . Der Seebeck-Koeffizient wird daraus, wie in Gleichung 2.1 beschrieben, berechnet.

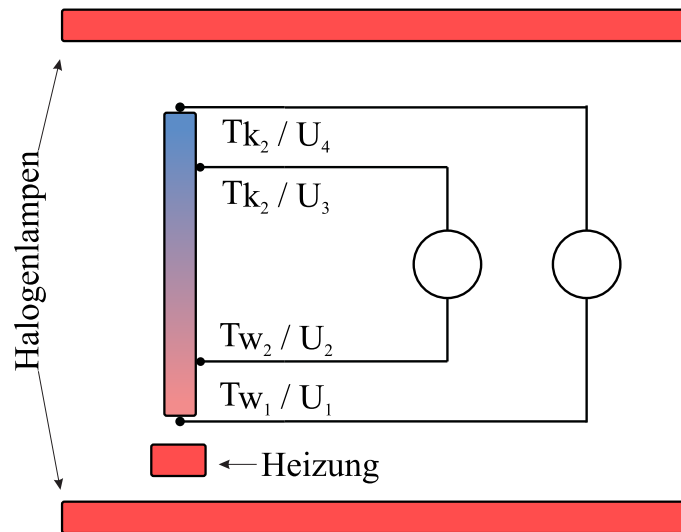


Abbildung 2.25: Messprinzip zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten

T_{w_i} = Temperatur am Punkt i auf der heißen Seite
 T_{k_i} = Temperatur am Punkt i auf der kalten Seite
 U_i = Spannung am Punkt i

2.4.3 Messung der Temperaturleitfähigkeit

2.4.3.1 Laserflash-Gerät

Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit kann bei hohen Temperaturen mittels von Methoden, die als Transient Hot Bridge, Guarded Hot Plate oder Xenon- bzw. Laserflash bezeichnet werden, realisiert werden. Als bester Kompromiss von Messgenauigkeit, erreichbaren Temperaturen, technischem Aufwand und Kosten gilt ein Laserflash-Gerät. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass nicht direkt die thermische Leitfähigkeit, sondern die Temperaturleitfähigkeit erhalten wird. Um aus dieser die thermische Leitfähigkeit zu erhalten benötigt man noch die Wärmekapazität, sowie die Dichte der zu vermessenden Probe (Gl. 2.24). Einige Laserflash-Geräte bieten die Möglichkeit, die Wärmekapazität einer Probe durch Vergleich mit einer Referenzprobe zu ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Laserflash FLA

1600 der Firma Linseis¹⁵ (Abb. 2.26) verwendet um die thermische Leitfähigkeit und die Wärmekapazität zu bestimmen.

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho \quad (2.24)$$

λ = Wärmeleitfähigkeit [$\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$]

a = Thermische Leitfähigkeit [m^2s^{-1}]

c_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$]

ρ = Dichte der Probe [Kgm^{-3}]

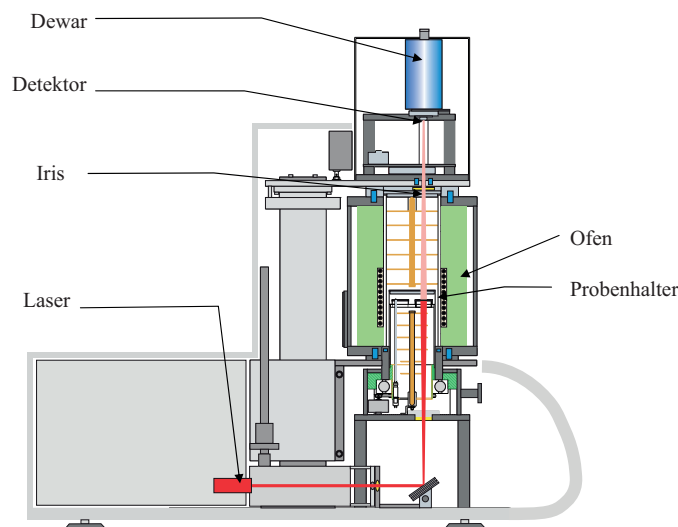


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung eines Laserflash LFA 1600

2.4.3.2 Messprinzip

Zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit mittels Laserflash wird ein runder Probenkörper mit einem Durchmesser von 10,0 mm bzw. 12,7 mm (0,5 Zoll) benötigt. Die Minstdicke der Probe ist dabei von der thermischen Leitfähigkeit des Probenmaterials selbst abhängig, wobei für gewöhnlich Dicken von 1-2 mm ausreichend sind. Die Probe wird mittels Widerstandsofen auf eine bestimmte Temperatur geheizt und diese konstant gehalten. Dann wird ein Laserimpuls mit bekannter

¹⁵Linseis Messgeräte GmbH, Selb

Leistung und Impulsdauer auf die Unterseite der Probe geschossen. Die dadurch entstehende Wärme breitet sich radial im Probenkörper aus und kann auf der Oberseite detektiert werden (Abb. 2.27). Das Antwortsignal der Probe wird basierend auf dem Modell von PARKER, CLARK, TAYLOR, COWAN an ein theoretisches Modell angepasst und entsprechend Gleichung 2.25 wird die Temperaturleitfähigkeit erhalten. [20–23]

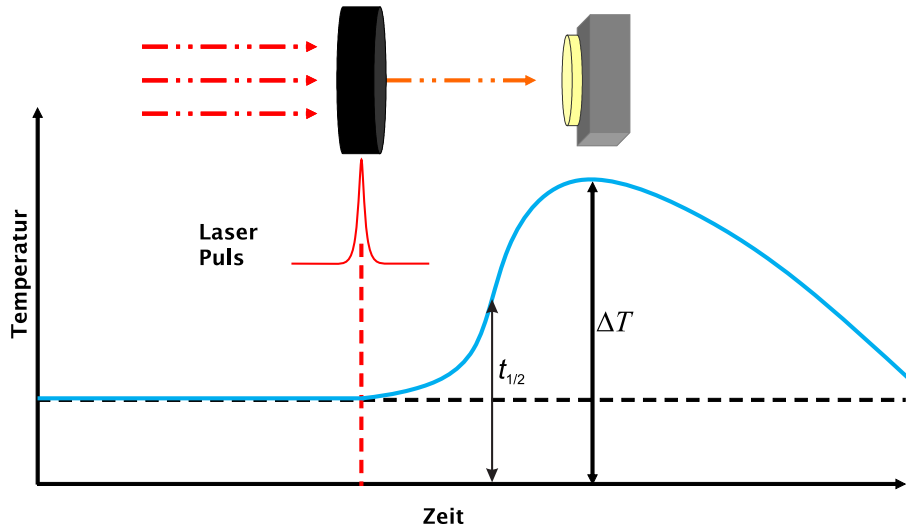


Abbildung 2.27: Messprinzip des Laserflash LFA 1600

$$a(T) \approx -\frac{\ln \frac{1}{4}}{\pi^2} \cdot \frac{h^2}{t_{1/2}(T)} \quad (2.25)$$

λ = Wärmeleitfähigkeit [$\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$]

h = Probendicke [mm]

Das LFA 1000 besitzt die Möglichkeit, die spezifische Wärmekapazität c_p anhand einer Referenzprobe zu ermitteln. Dabei wird zuerst die Referenzprobe mit einem Laserpuls bekannter Dauer und Leistung beschossen. Der Temperaturanstieg der Probe wird vom Detektor aufgenommen und mit Formel 2.26 wird, bei bekanntem c_p der Referenz, die thermische Energie ΔE berechnet. Ein Laserpuls gleicher Dauer und Leistung wird im zweiten Schritt bei gleicher Umgebungstemperatur auf die zu untersuchende Probe geschossen. Die auf die zweite Probe übertragene thermische Energie wird als identisch zu der Referenz angenommen und so ergibt sich über den detektierten Temperaturanstieg direkt die spezifische Wärmekapazität der Substanz. Damit die Annahme gültig ist, dass der Laserpuls in beiden Fällen die gleiche thermische Energie übertragen hat, müssen beide Proben im Vorfeld mit einer dünnen

Schicht Graphit eingesprüht werden. Die so entstehende schwarze, matte Oberfläche sichert die maximale Aufnahme an Energie durch den Laserpuls.

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad (2.26)$$

c_p = spezifische Wärmekapazität [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$]

Q = thermische Energie [J]

T = Temperatur [K]

m = Masse der Probe [g]

2.4.4 PPMS-Messungen

Zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften von Probenkörpern unterhalb der Raumtemperatur bis hin zu 2 K wird ein mit Helium gekühltes Messgerät benötigt. Das in dieser Arbeit verwendete PPMS-Messgerät^{16,17} ist ein modular aufgebautes System, welches mehrere Messinstrumente in einem Gerät verbindet. Zur Messung der physikalischen Eigenschaften wird das Prinzip der Vierletermessung angewendet (siehe Kapitel 2.4.2.3).

¹⁶PPMS = Physical Properties Measurement System; Quantum-Design, San Diego USA

¹⁷Arbeitskreis Frau Prof. Dr. C. Felser der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

3 Spezieller Teil

3.1 Stand der Literatur

3.1.1 Thermoelektrika allgemein

Gezielte Untersuchungen thermoelektrischer Eigenschaften von Materialien wurden von Anfang bis Mitte des 20. Jahrhunderts vor allem von ALTENKIRCH [24], CUSACK [25] und HERRING [26] durchgeführt. Zumeist stand der Peltier-Effekt im Vordergrund, da man zu dieser Zeit gezielt Kältemaschinen entwickeln wollte. Die Gütewerte stiegen über die Jahre ständig an, bis man im späteren Teil des letzten Jahrhunderts einige Materialien mit ZT-Werten um 1 fand. Hierzu zählen vor allem Antimonide und Telluride [3, 27–30].

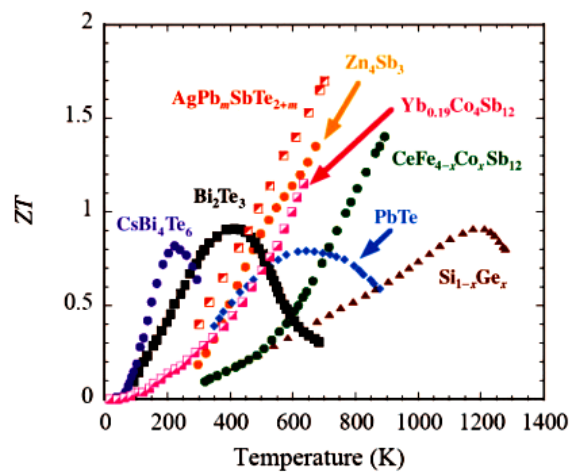


Abbildung 3.1: Thermoelektrische Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen [30]

In den vergangenen Jahren sind nur wenig neue thermoelektrische Materialien hinzugekommen, welche ähnlich gute oder etwas bessere Gütewerte besitzen. Derzeit ist der Spitzenreiter unter Volumenmaterialien ein mit 2% Thallium dotiertes Bleitellurid $\text{Tl}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Te}$, wie in Abbildung 3.2 und 3.3 zu sehen ist [8]. Messungen an Materialien mit höheren ZT-Werten wurden über die Jahre zwar veröffentlicht,

aber aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit meist nicht anerkannt.

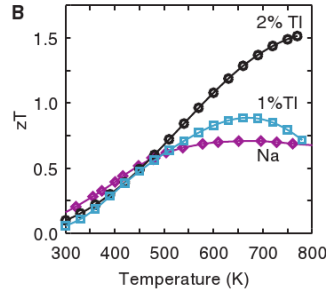


Abbildung 3.2: ZT-Wert von mit Thallium dotiertem Bleitellurid $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ [8]

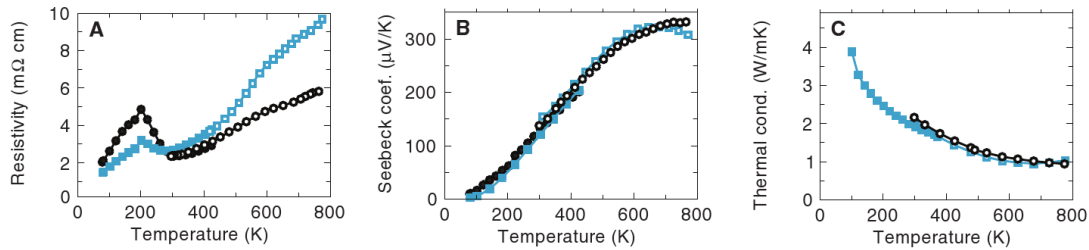


Abbildung 3.3: Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ [8]

Es zeichnet sich also eine Stagnation der Verbesserung von ZT-Werten ab. Dies liegt vor allem daran, dass es eine minimale thermische Leitfähigkeit für Volumenmaterialien (bulk) gibt, welche nicht unterschritten werden kann. Die Wellenmechanik erlaubt keine kleinere freie Weglänge für Phononen als die der interatomaren Abstände im Gitter [31, 32]. Diese minimale Wärmeleitfähigkeit beträgt für das PbTe System beispielsweise ca. $0,35 \text{ W/m/K}$ bei 300 K [8].

Bessere Gütewerte werden derzeit nur mittels Quantum-Dots¹, Dünnschichten, Nanodrähten und anderen Nanostrukturen erreicht, weshalb in den letzten Jahren vermehrt an diesen Nano-Systemen geforscht wird [33, 34]. Nanostrukturierung kann z.B. durch ultrafeines Mahlen eines Volumenmaterials und anschließendem Sintern erreicht werden. Der Nachteil von Nanostrukturierungen von Materialien liegt in der möglichen Kristallisation oder Agglomeration der Partikel. Dies wird durch die

¹ Ein Quantenpunkt ist eine nanoskopische Materialstruktur. Die Ladungsträger sind in ihrer Beweglichkeit in allen drei Raumrichtungen so weit eingeschränkt, dass ihre Energie nicht mehr kontinuierliche, sondern nur noch diskrete Werte annehmen kann.

hohen Anwendungstemperaturen, die wegen des maximalen Wirkungsgrades in der Nähe des Schmelzpunktes liegen, verstärkt.

Weitere interessante Materialien für thermoelektrische Anwendungen, neben den bereits genannten Bismutchalkogeniden und Bleitelluriden, sind:

- *Anorganische Clathrate*: Allgemeine Formel $A_xB_yC_{46-y}$ (Typ I) und $A_xB_zC_{136-y}$ (Typ II) wobei B und C Atome der 13. und 14. Gruppe sind, die das Gitter bilden, in die das Gastatom A, ein Atom der I. oder II. Hauptgruppe, eingelagert ist. Die erhaltenen ZT-Werte liegen bei $\sim 0,7$ bei 700 K für $B_8Ga_{16}Ge_{30}$ und $\sim 0,87$ bei 870 K für $B_8Ga_{16}Si_{30}$ [3, 35, 36].
- *Magnesium-Gruppe 14-Verbindungen*: Allgemeine Formel Mg_2A ($A = Si, Ge, Sn$) mit erhaltenen ZT-Werten von $\sim 0,9$ für $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ [3].
- *Skutterudit-Verbindungen*: Mit einer allgemeinen Formel $(CoNiFe)(PSbAs)_3$ enthalten sie große Hohlräume, in die Seltenerdelemente eingelagert werden können. Diese "Rattler"-Atome steuern Phononenwellen diffus und erniedrigen so die thermische Leitfähigkeit der Verbindungen signifikant, ohne die elektronischen Eigenschaften stark zu verändern. Für n-dotierte Skutterudite wie zum Beispiel $(BaYb)_xCo_4Sb_{12}$ wurden ZT-Werte um 1,2 bei 550 °C, für p-dotiertes $CeFe_4Sb_{12}$ Werte um 0,9 bei 550 °C berichtet [37–40].
- *Oxide*: Insbesondere Oxide, die Schichtstrukturen aufweisen, wurden auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Als Beispiel sind *Ruddlesden-Popper-Phasen* zu nennen, welche man als Perowskit-artige Schichtstrukturen beschreiben kann. Sie haben die allgemeine Formel $(SrTiO_3)_n(SrO)_m$ und zeichnen sich vor allem durch hervorragende thermische Stabilität auch unter oxidierenden Bedingungen aus. Obwohl die erreichbaren ZT-Werte mit $\sim 0,34$ bei 1 000 K im Vergleich zu anderen Verbindungen niedrig sind, bleiben oxidische Verbindungen interessante Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen [3, 41, 42].
- *Intermetallische Verbindungen* sind homogene Verbindungen von zwei oder mehr Metallen, die im Gegensatz zu Legierungen in geordneten Gitterstrukturen kristallisieren. Intermetallische Phasen können metallische, kovalente und ionische Bindungsanteile aufweisen. Beispiele dafür sind *Zintl-Phasen* oder *Heusler- bzw. Halb-Heusler-Phasen*, bei denen ZT-Werte von 1,2 für

$\text{YbCd}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Sb}_2$ bei 700 K und 1,0 für $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ bei 1200 K erreicht wurden [43–46]

3.1.2 Thermoelektrische Eigenschaften von Boriden

3.1.2.1 Boride allgemein

Die thermoelektrischen Eigenschaften einiger (Metall-)Boride wurden bereits von WERHEIT [47, 48], MORI [49, 50] und TAKEDA [51] untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass dotierte " B_4C " (B_{13}C_2)-Verbindungen, als bisher beste p-halbleitende Hochtemperatur-Thermoelektrika unter den Boriden gelten (Abb. 3.4). Besonders der stark ansteigende und danach monoton verlaufende Seebeck-Koeffizient bis hin zu 900 K, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, zeichnet diese Verbindungen aus.

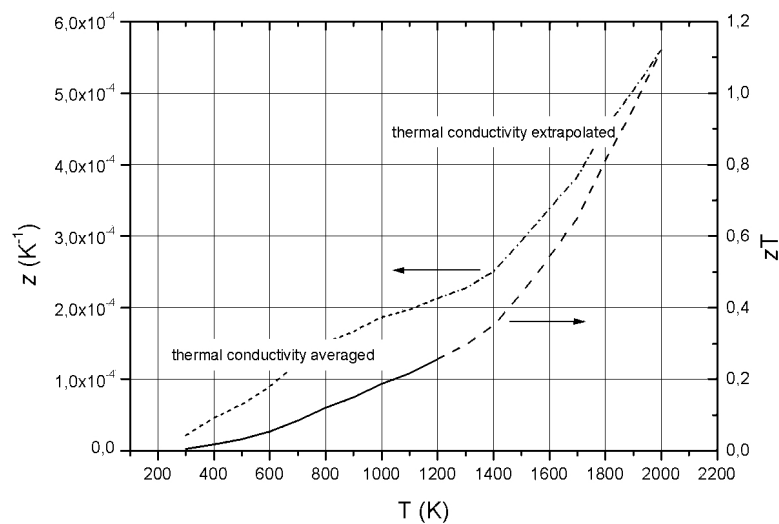


Abbildung 3.4: Gemittelte Z- und ZT-Werte für Borcarbid der ungefähren Zusammensetzung $\text{B}_{4,1}\text{C}$ [47]

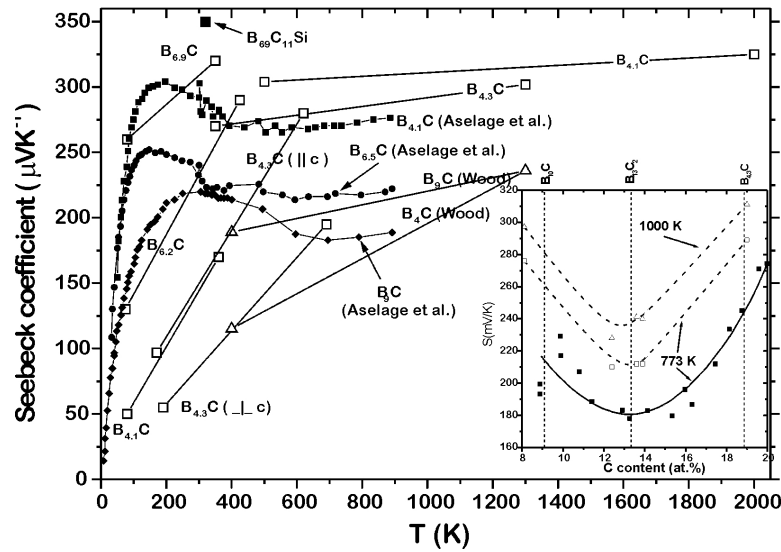


Abbildung 3.5: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient für Borcarbid und dotierte Borcarbide [47]

3.1.2.2 Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor

Hochreines β -rhomboedrisches Bor (β -Bor) besitzt einen sehr hohen Seebeck-Koeffizienten von $> 800 \mu\text{V/K}$ bis ca. 500 K. Mit steigender Temperatur fällt dieser jedoch rasch ab, beträgt aber bei 1000 K immer noch ca. $400 \mu\text{V/K}$ (Abb. 3.6 links). β -rhomboedrisches Bor zeichnet sich zwar durch einen sehr hohen Seebeck-Koeffizienten aus, hat aber nur eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit, weshalb keine hohen ZT-Werte zu erwarten sind (Abb. 3.6 rechts) [51].

Hohe Seebeck-Koeffizienten, wie für β -rhomboedrisches Bor gemessen, werden nur selten gefunden. Daher liegt die Überlegung nahe, die elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung zu verbessern. Es gelang TAKEDA et al. die elektrische Leitfähigkeit von β -rhomboedrischem Bor durch Magnesium-Dotierung ($\text{Mg}_2\text{B}_{105}$) im unteren Temperaturbereich leicht zu erhöhen, allerdings auf Kosten des Seebeck-Koeffizienten (Abb. 3.7) [51].

Weitere Dotierungen wurden von NAKAYAMA et al. durchgeführt, die mit Eisen, Chrom und Zirkonium versuchten, die thermoelektrischen Eigenschaften zu optimieren [52]. Das Resultat war jedoch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auf Kosten des Seebeck-Koeffizienten, oder, im Falle der Zirkoniumdotierung, gar keine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bei leicht verschlechtertem Seebeck-Wert. Interessant ist jedoch, dass durch die Dotierung mit Chrom ein n-Halbleiter mit

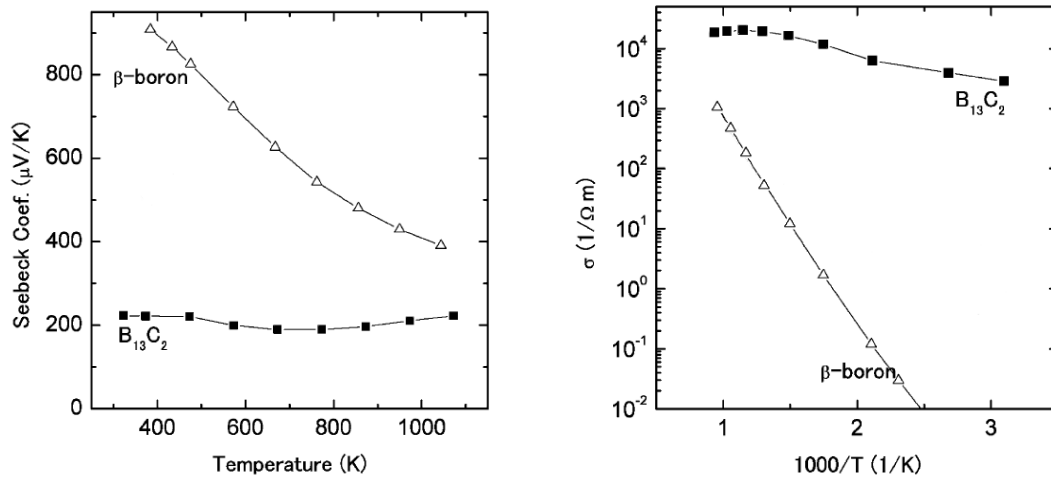


Abbildung 3.6: Seebeck-Werte (links) und elektrische Leitfähigkeit (rechts) von β -rhomboedrischem Bor und Borcarbid [51]

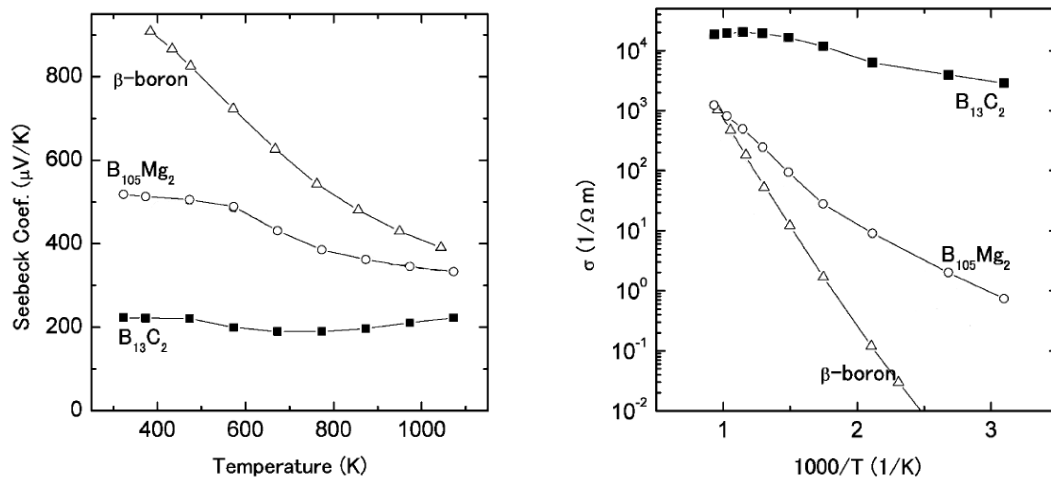


Abbildung 3.7: Seebeck-Werte (links) und elektrische Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Mg}_2\text{B}_{105}$ [51]

Seebeck-Koeffizienten kleiner $0 \mu\text{V/K}$ erhalten wurden. Die Dotierung zu CrB_{105} ergibt Seebeck-Werte von ca. -20 bis $-30 \mu\text{V/K}$ im Temperaturbereich von 200 - 300 K . Bei höheren Dotierungsgraden nähert sich der Seebeck-Koeffizient wieder $0 \mu\text{V/K}$ [52].

Durch Einlagerung von ca. 1 Atom-\% Cobalt, Zirkonium, Strontium oder Wolfram erhielten KIM et al. ebenfalls ähnliche Verbesserungen der elektrischen Leitfähigkeit, allerdings mit drastischer Verschlechterung des Seebeck-Koeffizienten [53].

Bessere Erfolge erzielten SLACK und WERHEIT durch Dotierung mit Vanadium und Nickel, ebenfalls im Bereich von $0,5$ - 1 Atom-\% Metall [31, 48, 54]. Dabei gelang es, den Seebeck-Koeffizient durch Dotierung mit $0,5 \text{ Atom-\%}$ Vanadium auf $-450 \mu\text{V/K}$ zu verschieben. Höhere Dotierungen verringern den Seebeck-Koeffizienten wieder zu Werten um -50 bis $-100 \mu\text{V/K}$. Alle bisher untersuchten, n-Halbleiter auf Basis von β -rhomboedrischem Bor zeigen jedoch bei Temperaturen zwischen 600 - 1000 K einen Übergang von n- zu p-Halbleitung. Es ist scheinbar nicht möglich, das Fermi-Niveau bei hohen Temperaturen in der Nähe des Leitungsbandes zu fixieren. WERHEIT et al. schließen daher die Verwendung von β -rhomboedrischem Bor als nutzbares n-halbleitendes Hochtemperatur-Thermoelektrikum aus [47, 48, 55].

Derzeit gibt es keine Erklärung für die thermoelektrischen Eigenschaften dotierter β -Bor-Verbindungen. Obwohl ein Ladungsträgertransfer durch die eingebauten Metallatome plausibel erscheint, wurde dieser von WERHEIT et al. ausgeschlossen [48, 55].

3.1.2.3 Hexaboride

Wie Abschnitt 2.1.3 zu entnehmen ist, wird für einen technisch geeigneten thermoelektrischen Generator jeweils ein p- und ein n-Halbleiter mit guten thermoelektrischen Eigenschaften zwingend benötigt. Mit B_{13}C_2 ist bereits ein relativ guter p-Halbleiter gefunden, es mangelt jedoch bis dato an einem n-Halbleiter mit entsprechenden Eigenschaften. Es wurden Versuche unternommen, Borcarbid durch Dotierung in einen n-Halbleiter umzuwandeln. Da diese Versuche bisher ohne Erfolg blieben, werden nun andere Boride gesucht, die ein passendes Gegenstück zum Borcarbid darstellen [5, 47]. Metallhexaboride könnten sich dabei als geeignete Kandidaten herausstellen. Sehr gute Ergebnisse zeigt Calciumhexaborid CaB_6 , das bis 1000 K einen ständig wachsenden negativen Seebeck-Effekt besitzt (Abb. 3.8).

Andere Hexaboride wie Yttriumhexaborid zeigen n-Halbleiterverhalten, die sin-

kende elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur spricht jedoch sowohl bei CaB_6 als auch bei SrB_6 für metallisches Verhalten. DFT-Berechnungen² zeigen, dass es nur geringe Überlappungen des Valenz- und Leitungsbandes in Richtung der Oktaederachsen in der Hexaboridstruktur gibt [51].

In der Vergangenheit wurden die Erdalkalimetall-Hexaboride CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 , die Lanthanoid-Hexaboride CeB_6 , SmB_6 , sowie YbB_6 von TAKEDA [51] [56] und LEE [57] auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Besonders die Erdalkalimetall-Hexaboride, sowie YbB_6 zeigen negative Seebeck-Koeffizienten mit bis zu $-270 \mu\text{V/K}$ bei 1000 K (Abb. 3.8, links). Die elektrischen Leitfähigkeiten der Erdalkalimetall-Hexaboride sinken mit steigender Temperatur, was durch die jeweiligen DFT-Berechnungen vorausgesagt wird. Entlang der Lanthanoid-Reihe entwickeln sich die Hexaboride von Kalt- zu Heißeleitern, bis hin zu YbB_6 , das den gewünschten Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zeigt (Abb. 3.8, rechts) [58].

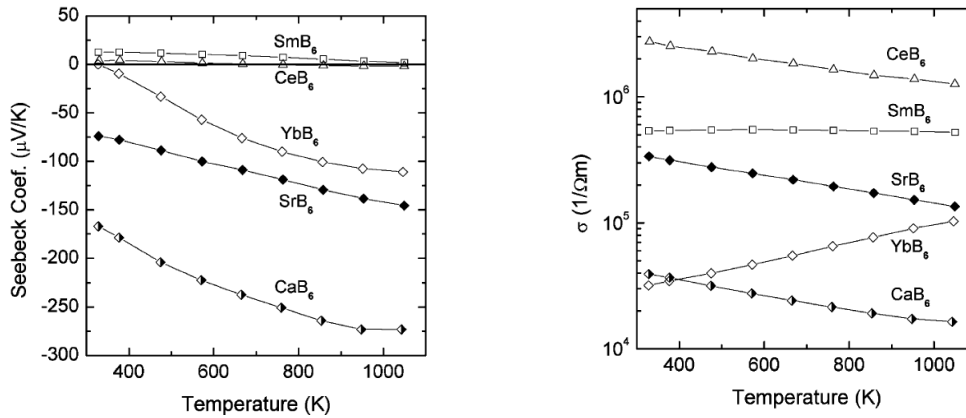


Abbildung 3.8: Seebeck-Koeffizienten (links) und elektrische Leitfähigkeiten (rechts) einiger Hexaboride [51]

TAKEDA et al. konnten zeigen, dass Proben aus CaB_6 und SrB_6 , bzw. $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ höhere ZT-Werte haben (Abb. 3.9 und 3.10) als reine Hexaboride, was offensichtlich durch die Senkung der thermischen Leitfähigkeit erreicht wird [56]. Aus der Literatur geht nicht hervor ob, es sich bei den untersuchten Probe um binäre Gemenge, oder um einphasige ternäre Proben handelt. Weiter wurde auch die ternäre Verbindung $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ untersucht. Der untersuchte Phasenbereich x lag dabei allerdings nur zwischen 0-0,1 [56].

² DFT = Dichtefunktionaltheorie

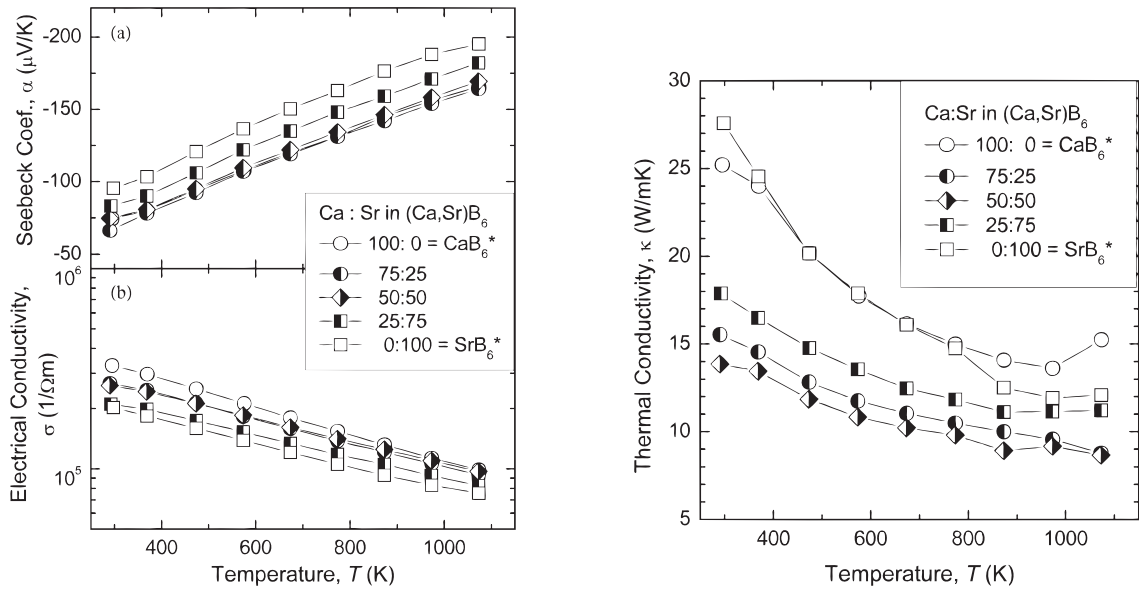


Abbildung 3.9: Seebeck-Koeffizienten (links oben) und elektrische Leitfähigkeiten (links unten) und thermische Leitfähigkeit von $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ [56]

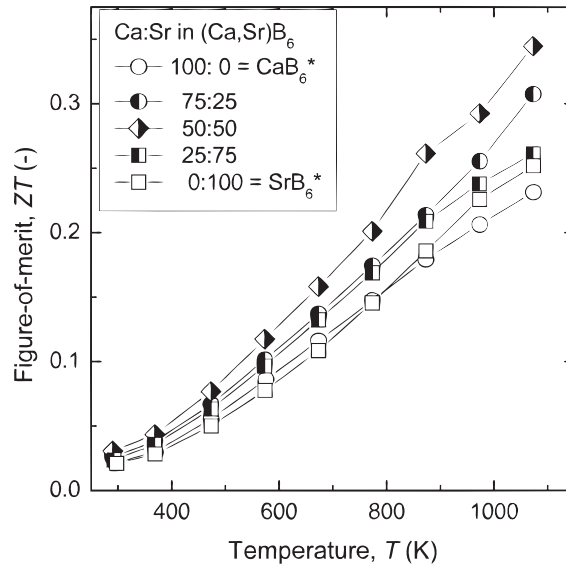


Abbildung 3.10: ZT Werte von $(\text{Ca,Sr})\text{B}_6$ in verschiedenen Zusammensetzungen [56]

3.1.2.4 MB₆₆-Strukturtyp

In der Literatur ist wenig über die thermoelektrischen Eigenschaften der Boride des kubischen Strukturtyps MB₆₆ bekannt. Die thermoelektrischen Eigenschaften von YB₆₆ wurden von MORI und TANAKA untersucht und es zeigte sich, dass hohe Seebeck-Koeffizienten mit über 700 $\mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur und etwa 200 $\mu\text{V/K}$ bei 1000 K gemessen werden können (Abb. 3.11 (rechts)) [59]. Die maximale elektrische Leitfähigkeit bei 1000 K hingegen ist mit unter 100 Sm^{-1} für thermoelektrische Anwendungen sehr niedrig (Abb. 3.11 (links)).

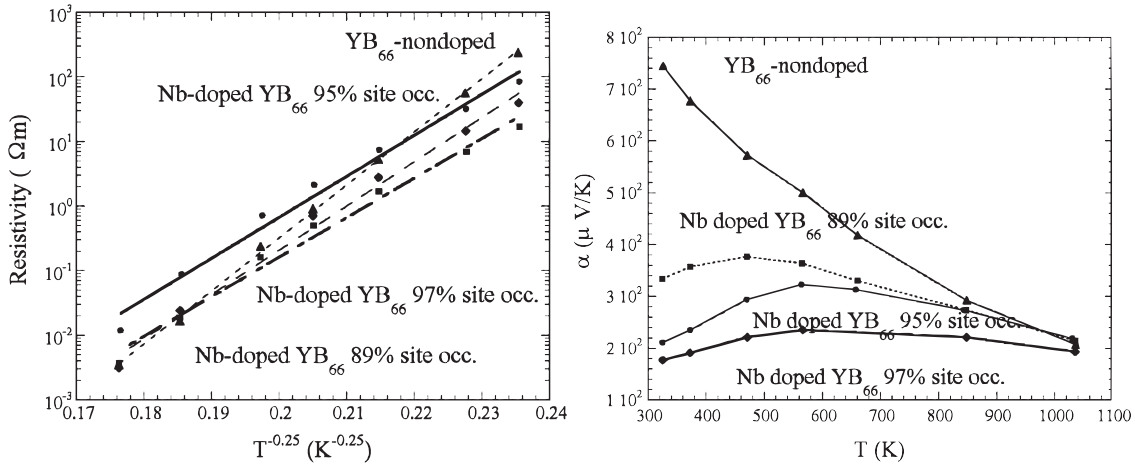
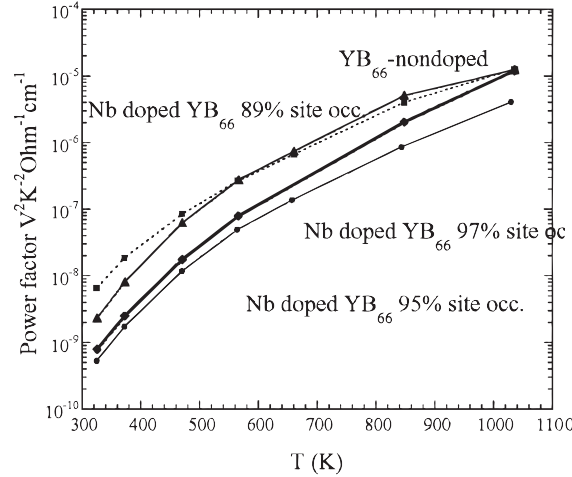


Abbildung 3.11: Elektrischer Widerstand (links) und Seebeck-Koeffizienten (rechts) von YB₆₆ [60]

Aus der extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeit von YB₆₆ resultiert ein sehr niedriger Power-Faktor (Abb.3.12).

Zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit wurde versucht, Neodym in das System zu dotieren. Die elektrische Leitfähigkeit erhöhte sich bei niedrigen Temperaturen, bei hohen Temperaturen jedoch verringerte sie sich ebenso wie der Seebeck-Koeffizient. Bei hohen Temperaturen weist YB₆₆ einen größeren Power-Faktor als Nd-dotiertes YB₆₆ auf (Abb. 3.12) [59, 60].

Abbildung 3.12: Power-Faktor von YB₆₆ [60]

3.2 Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor

3.2.1 Beschreibung des β -Bor-Strukturtyps

Bei ausreichend hohen Synthesetemperaturen (≈ 1700 K) bilden sich literaturbekannte Einlagerungsverbindungen aus β -rhomboedrischem Bor und einer Vielzahl von Elementen [12, 61–63]. Die Kristallstrukturen der Einlagerungsverbindungen sind eng mit der von β -rhomboedrischem Bor verwandt und lassen sich von ihr ableiten. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit Gitterparametern im Bereich von:

$$\begin{aligned} a, b &\approx 11 \text{ \AA} \\ c &\approx 24 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Elementarzellen sind gegenüber der von elementarem Bor ($a = 10,932(2) \text{ \AA}$, $c = 23,819(5) \text{ \AA}$ [64]) leicht aufgeweitet. Neben den in β -Bor befindlichen Boratomen (Tab. 3.1) können die Metallatome der Einlagerungsverbindungen vier spezielle Positionen (Tab. 3.2) besetzen [65].

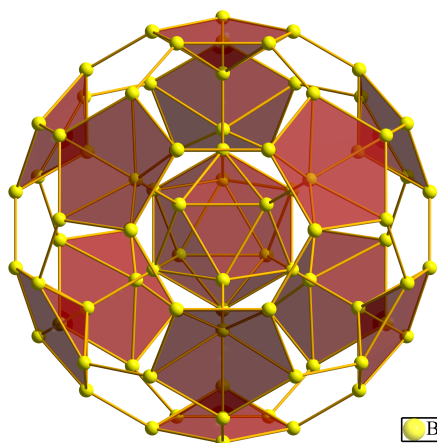
Die Struktur von β -rhomboedrischem Bor und seinen Einlagerungsverbindungen ist sehr komplex, kann jedoch vereinfacht beschrieben werden. Das vorherrschende Strukturelement ist eine B₈₄-Einheit, welche, wie in Abbildung 3.13 gezeigt, aus einem zentralen Ikosaeder aus Boratomen besteht. Das Ikosaeder ist rundum von Halbkosaedern aus jeweils sechs Boratomen umgeben. Die Oberfläche der B₈₄-Einheit ähnelt dem bekannten C₆₀-Fullerenmolekül.

Tabelle 3.1: Boratomlagen in β -Bor und den Einlagerungsverbindungen von β -Bor

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Element	Besetzung
B1	$36i$	0,17302(2)	0,17400(2)	0,17661(8)	B	1
B2	$36i$	0,31887(2)	0,29536(2)	0,12935(8)	B	1
B3	$36i$	0,26165(2)	0,21766(2)	0,41974(8)	B	1
B4	$36i$	0,23496(2)	0,25151(2)	0,34689(8)	B	1
B5	$18h$	0,05436(2)	0,10872(3)	0,94389(1)	B	1
B6	$18h$	0,08640(2)	0,17280(3)	0,01309(1)	B	1
B7	$18h$	0,10981(1)	0,21962(3)	0,88617(1)	B	1
B8	$18h$	0,17017(1)	0,34034(3)	0,02778(1)	B	1
B9	$18h$	0,12873(1)	0,25746(3)	0,76625(1)	B	1
B10	$18h$	0,10211(1)	0,20421(3)	0,69851(1)	B	1
B11	$18h$	0,05652(1)	0,11304(3)	0,32659(1)	B	1
B12	$18h$	0,08962(2)	0,17924(3)	0,39902(1)	B	1
B13	$18h$	0,05784(2)	0,11568(5)	0,55385(2)	B	0,734
B14	$6c$	0	0	0,38535(2)	B	1
B15	$3b$	0	0	0,5	B	1
B16	$18h$	0,0557(7)	0,1115(2)	0,1173(5)	B	0,248

Tabelle 3.2: Atompositionen, die in β -rhomboedrischem Bor mit zusätzlichen Metallatomen besetzt werden können

x/a	y/b	z/c	Wyckoff-Lage	Atom
$\approx 0,20$	$2x$	$\approx 0,17$	$18h$	M1
0	0	$\approx 0,23$	$6c$	M2
$\approx 0,12$	$3x$	$\approx 0,16$	$18f$	M3
0	0	$\approx 0,14$	$6c$	M4

Abbildung 3.13: Isolierte B_{84} -Einheit

Als zweites Strukturelement weist β -rhomboedrisches Bor eine B_{28} -Einheit auf (Abb. 3.14). Zwischen zwei B_{28} -Einheiten befindet sich das B15-Atom, um das sich ringförmig die Position M1 befindet. Ober- und unterhalb der B_{28} -B15- B_{28} Anordnung befinden sich zentral die Position M2 (Abb. 3.14).

Die vollständige Struktur einer Einlagerungsverbindung von β -rhomboedrischem Bor ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Die rötlich eingefärbten Boratom-Ikosaeder bilden in der Mitte ein verkipptes Oktaeder über dessen Flächen zwei Tetraeder - ebenfalls aus rötlich eingefärbten Boratom-Ikosaedern bestehend - angeordnet sind.

Nicht in jeder Einlagerungsverbindung werden alle der vier möglichen Metallatompositionen besetzt. Häufig wird die $18h$ - und eine der beiden $6c$ -Lagen besetzt. Tabelle 3.3 zeigt die Besetzungsfaktoren und Gitterparameter [12] einiger Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor, die einkristallin erhalten wurden. Die Summenformeln der Verbindungen ergeben sich aus den durch Verfeinerung der Kristalldaten ermittelten Besetzungsfaktoren aller Atompositionen.

Tabelle 3.3: Besetzung spezieller Positionen untersuchter borreicher Metallboride [12]

Verbindung	M1	M2	M3	$a/x, b/y$ [Å]	c/z [Å]
$\text{Sc}_{10,37}\text{B}_{309,59}$	0,320(5)	0,769(8)	0	10,968(1)	24,087(2)
$\text{Mn}_{11,74}\text{B}_{309,59}$	0,383(2)	0,611(3)	0,197(3)	10,979(1)	23,969(1)
$\text{Ni}_{3,38}\text{B}_{316,11}$	0,139(5)	0	0,147(6)	10,954(2)	23,868(4)

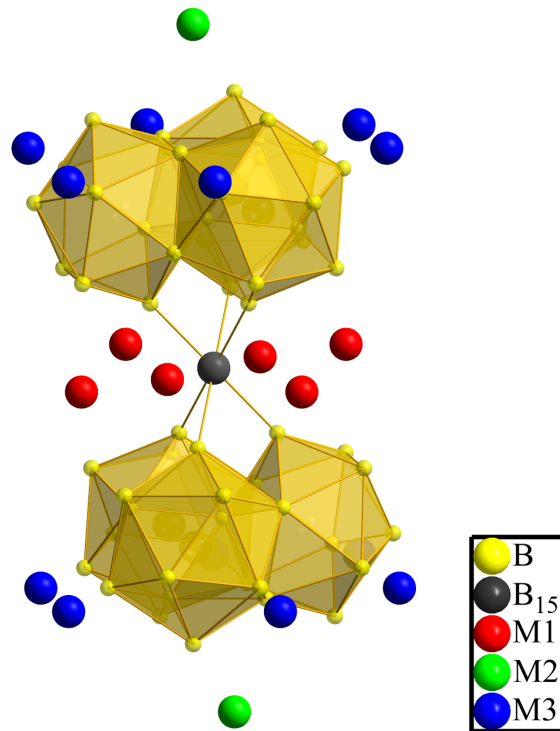


Abbildung 3.14: Darstellung der B₂₈-Einheiten, sowie der drei Metallatompositionen

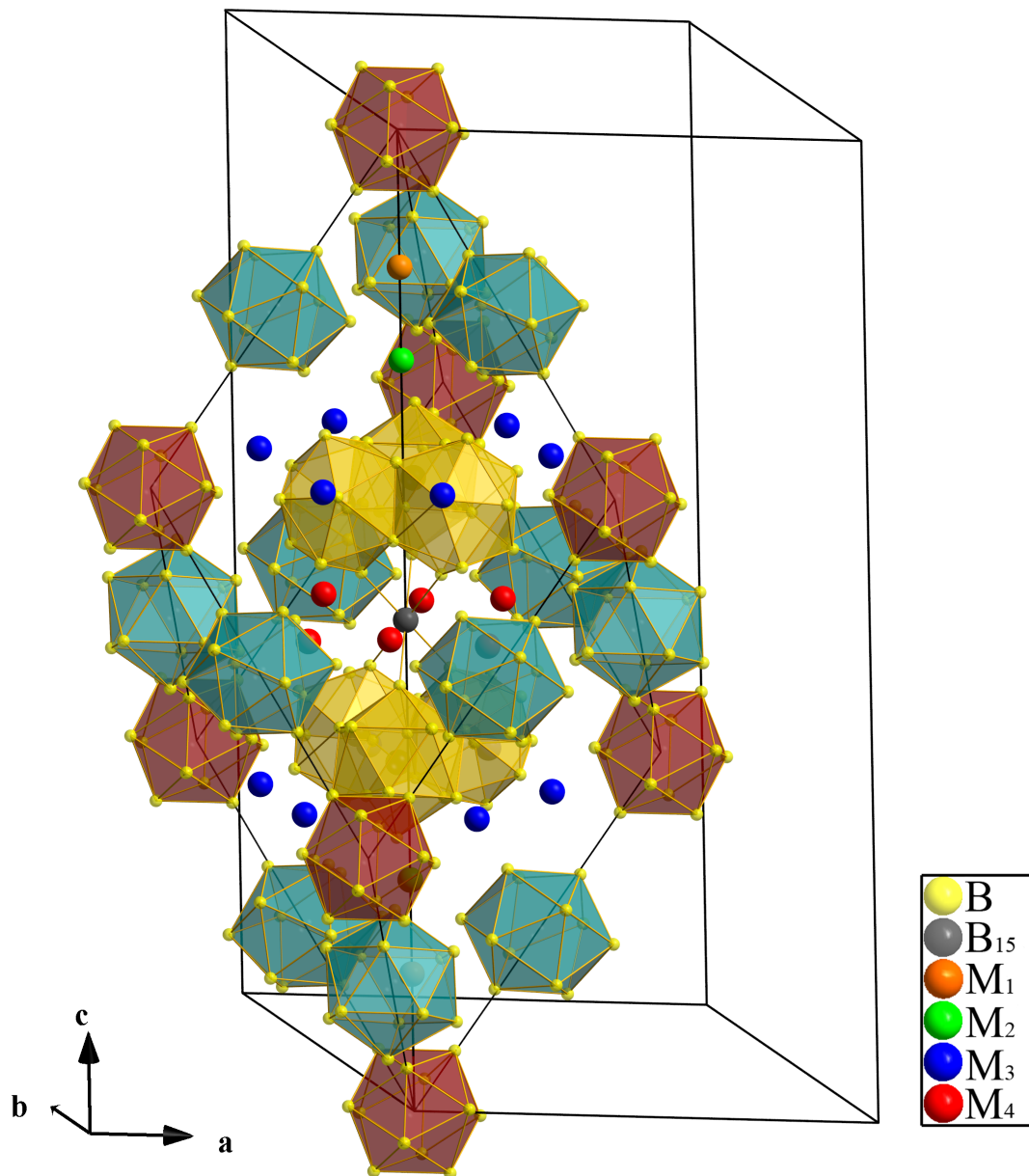


Abbildung 3.15: Vereinfachte schematische Darstellung der Struktur von Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor

3.2.2 Synthese

Alle Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor wurden mittels Hochtemperatursynthese aus den Elementen hergestellt. Die eingesetzten Elemente, Zusammensetzungen, Synthesemethoden, Reaktionsdauern und -temperaturen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Alle Ausgangsmischungen wurden bis zur Schmelze erhitzt. Die Dichte wurde durch Wägen und Vermessung des Probenkörpervolumens jeweils auf mindestens 95 % der kristallographischen Dichte bestimmt.

Die Synthese der Metallboride kann in sechs Schritte unterteilt werden, wobei nur bei einigen Proben alle Syntheseschritte durchgeführt wurden (siehe Tabelle 3.4):

1. Die pulverförmigen Elemente wurden abgewogen und in einer Kugelmühle³ fünfzehn Minuten bei 18 Hz vermahlen.
2. Das feine Pulver wurde mittels Handpresse bei 0,7 MPa zu zylindrischen Formkörpern mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Höhe von ca. 3 mm verpresst.
3. Der Pressling wurde im elektrischen Lichtbogenofen unter 700 mbar Argon-Atmosphäre etwa eine Minute bei 60 - 100 A aufgeschmolzen und rasch abgekühlt.
4. Das mikrokristalline Agglomerat wurde mit einer Kugelmühle fünfzehn Minuten bei 18 Hz zu einem sehr feinen Pulver vermahlen.
5. Das Pulver wurde in einen Bornitridtiegel mit einem Durchmesser von 8,5 mm, einer Höhe von 50 mm und einer Innenbohrung von 4,5 mm und 35 mm Tiefe gefüllt. Durch Klopfen wurde das Pulver im Tiegel vorverdichtet und mittels Edelstahlstößel fest in die Bohrung des Tiegels gepresst.
6. Zum Ankoppeln an das induktive Feld des Hochfrequenzofens wurde der Bornitrid-Tiegel in ein 55 mm langes Tantalrohr mit 9 mm Innendurchmesser gegeben, in den Reaktor überführt, mehrmals evakuiert und mit getrocknetem Argon gespült.

³ Schwingmühle MM20, Retsch GmbH

Tabelle 3.4: Synthesebedingungen für Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor

Element	Hersteller	Verh. [M:Bo]	T _{max}	Haltezeit	Syntheseschritte
Sc (99,99%)	SE ¹	1:28	2 420 K	10 min	1, 5, 6
V (99,9%)	SE	1:50	2 380 K	13 min	1, 5, 6
V (99,9%)	SE	1:33	2 400 K	9 min	1, 5, 6
V (99,9%)	SE	1:25	2 400 K	9 min	1, 5, 6
Cr (99,9%)	SE	1:40	2 400 K	11 min	1 - 6
Cr (99,9%)	SE	1:33	2 410 K	10 min	1 - 6
Cr (99,9%)	SE	1:25	2 380 K	11 min	1 - 6
Mn (99,6%)	CP ²	1:33	2 400 K	9 min	1 - 6
Mn (99,6%)	CP	1:24	2 420 K	10 min	1 - 6
Mn (99,6%)	CP	1:20	2 410 K	9 min	1 - 6
Ni (99,5%)	AE ³	1:50	2 430 K	8 min	1, 5, 6
Cu (99,9%)	CP	1:25	2 390 K	10 min	1 - 6

¹ Smart-Elements, Wien, Österreich² Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe³ Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA

3.2.3 Charakterisierung und Analyse der thermoelektrischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte

3.2.3.1 System Scandium- β -Bor

Das Phasendiagramm von Scandium und Bor (Abb. 3.16) zeigt als thermodynamisch stabile Phasen ausschließlich ScB_2 und ScB_{12} . Daneben sind noch Phasen im Randgebiet nahe reinem Bor bekannt. Diese Einlagerungsverbindungen wurden als $\text{Sc}_{3,95}\text{B}_{315,6}$, $\text{Sc}_{4,88}\text{B}_{311,9}$ und $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ beschrieben [66, 67]. Dabei besetzen in allen drei Einlagerungsverbindungen die Scandiumatome die möglichen Atomlagen in unterschiedlicher Weise. In der borreichsten Form $\text{Sc}_{3,95}\text{B}_{315,6}$ werden nur die $18h$ - und eine $6c$ -Lage besetzt, in $\text{Sc}_{4,88}\text{B}_{311,9}$ ist daneben noch die zweite $6c$ -Lage besetzt. In der metallreichsten Verbindung $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ mit einem Scandium-zu-Bor-Verhältnis von 1:28 werden eine $6c$ -, die $18h$ - sowie die $18f$ -Lage besetzt [61, 68].

Die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rietveld-Methode untersuchte

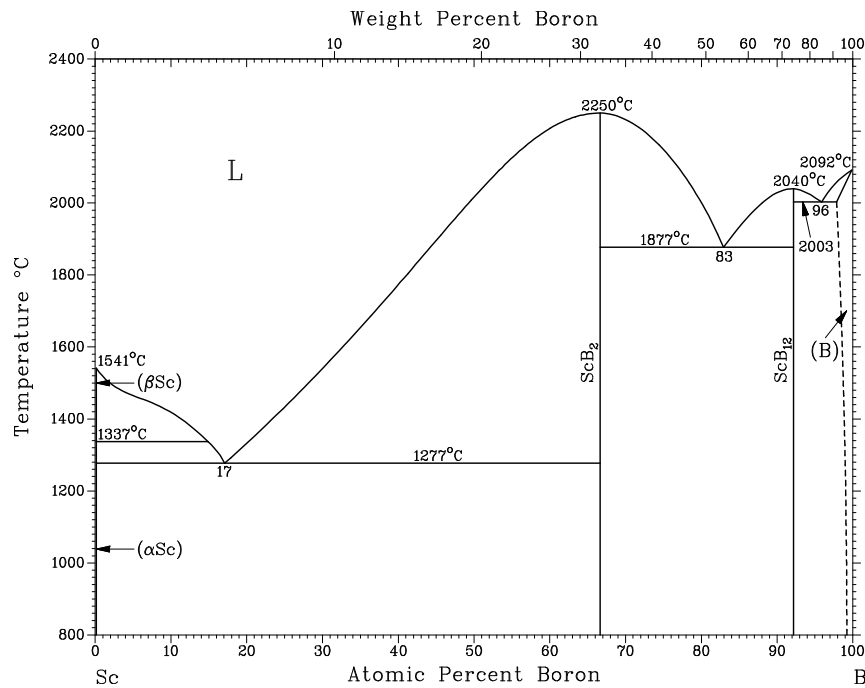


Abbildung 3.16: Phasendiagramm Scandium-Bor [69]

Probe von borreichem Scandiumborid zeigt eine gute Kristallinität (Abb. 3.17). Als einzige Phase kann $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ aus der Pulverdatenbank [61] mit den in Tabelle 3.5 gezeigten Gütewerten angepasst werden.

Tabelle 3.5: Meßparameter und Gütewerte der Anpassung $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R _{exp}	9,29
R _{wp}	10,03
R _p	7,56
GOF	1,08

Die röntgenmikroskopische Untersuchung von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ zeigt kleine Risse auf der polierten Oberfläche, die durch rasches Abkühlen der Probe entstehen können. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) wurde die homogene Verteilung von Scandium und Bor verifiziert (Abb. 3.18).

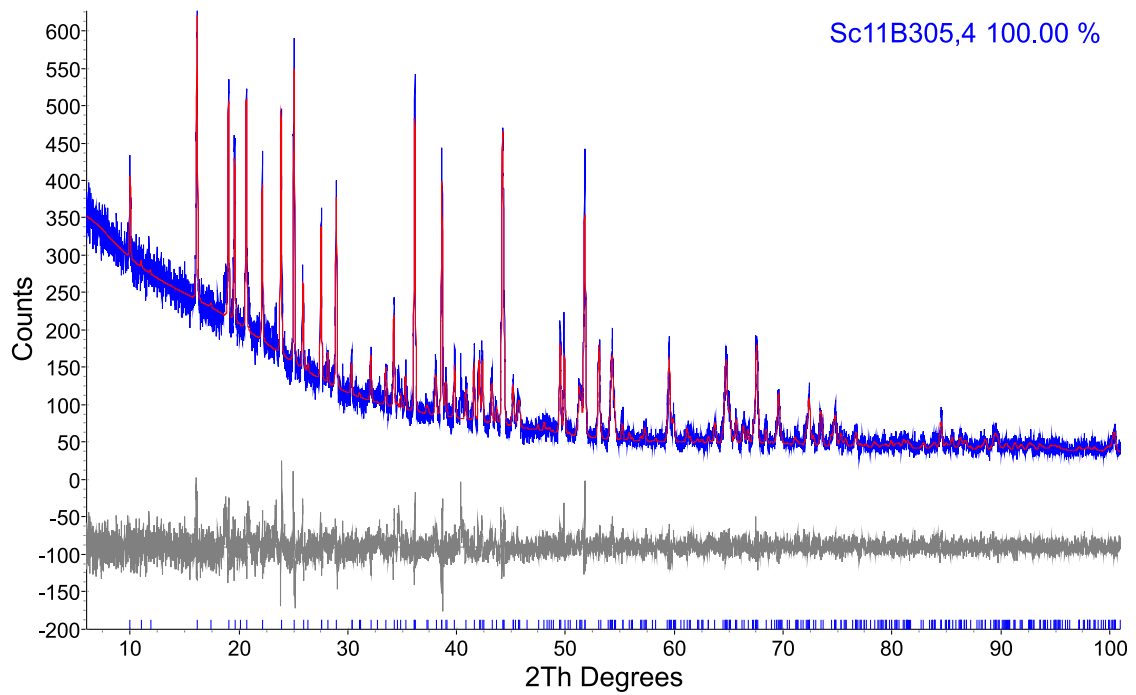


Abbildung 3.17: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$

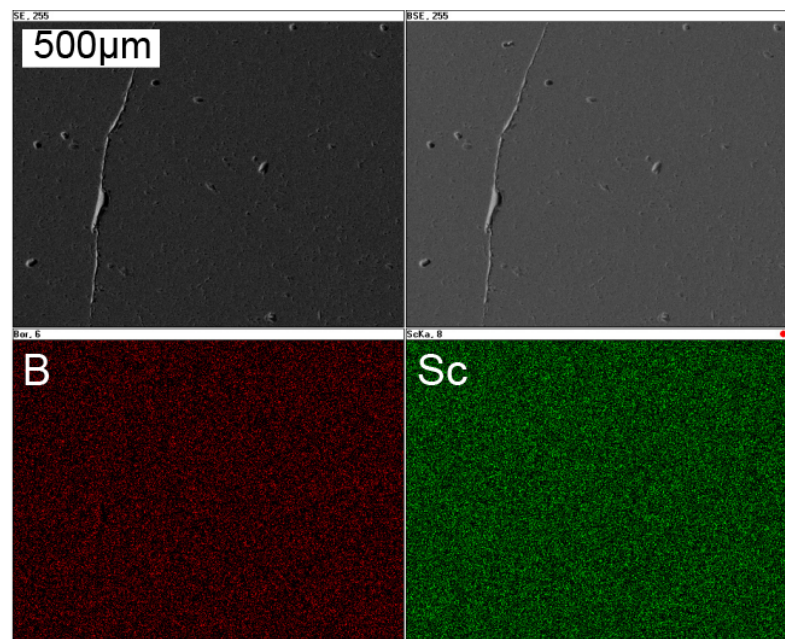


Abbildung 3.18: Oben: Sekundärelektronen-Aufnahme (links) und Rückstreu-Aufnahme (rechts) von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ Unten: Elementverteilung von Bor (links) und Scandium (rechts) auf der Probenoberfläche

Die thermoelektrischen Eigenschaften von borreichem Scandiumborid sind in der Literatur nicht beschrieben. Der Seebeck-Koeffizient (Abb. 3.19 (links)) von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ steigt ab einer Temperatur von 45 K bis ca. 300 K steil von +50 bis +200 $\mu\text{V}/\text{K}$ an, gefolgt von einem etwas flacheren Anstieg bis hin zu +400 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei 1 250 K, um anschließend mit einem noch flacheren Kurvenverlauf dem Maximum von +425 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei 1 450 K entgegen zu streben. Im gleichen Temperaturbereich steigt die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 3.19 (rechts)), wie es für eine Einlagerungsverbindung von β -Bor zu erwarten ist, stetig an und erreicht bei 1 450 K einen maximalen Wert von 8 250 Sm^{-1} .

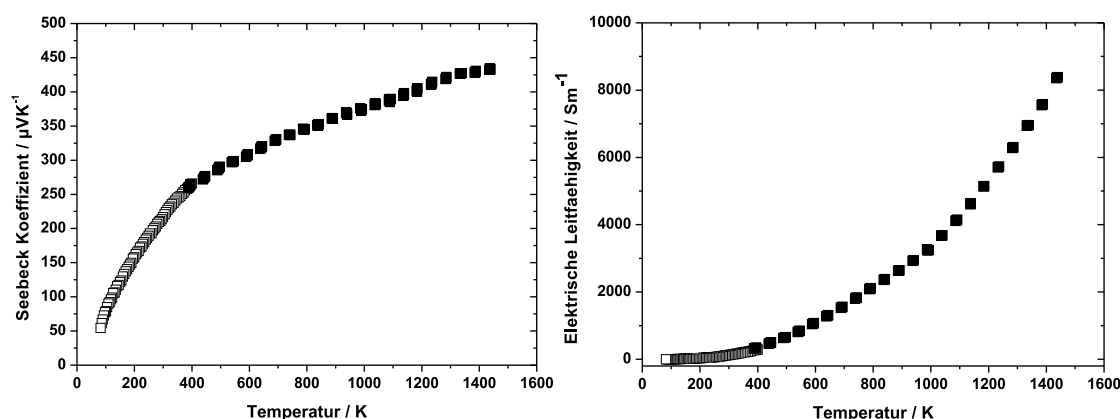


Abbildung 3.19: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten. Die Werte im Temperaturbereich von 400 bis 1 450 K wurden jeweils um 20 $\mu\text{V}/\text{K}$ angehoben und damit an die Tieftemperaturmessung angepasst. (links) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$

Der Power-Faktor von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ kann berechnet werden (Abb. 3.20 (links)). Ein maximaler Wert von 2,25 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ wird erreicht. Unter Berücksichtigung der thermischen Leitfähigkeit (Abb. 3.20 (rechts)), die für Temperaturen bis 300 K gemessen einen ungefähren Wert von 4 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ hat, kann ein ZT von 0,5 abgeschätzt werden, unter der Annahme dass die thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen nicht weiter steigt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit kann durch geeignete graphische Auftragung wie in Abbildung 3.21 gezeigt die Bandlücke von borreichem Scandiumborid aus der Steigung im untersuchten Temperaturbereich berechnet werden. Dabei wird für den Temperaturbereich von 600-1 000 K ein Wert von 0,29 eV erhalten. Verglichen damit besitzt reines β -Bor eine Bandlücke von un-

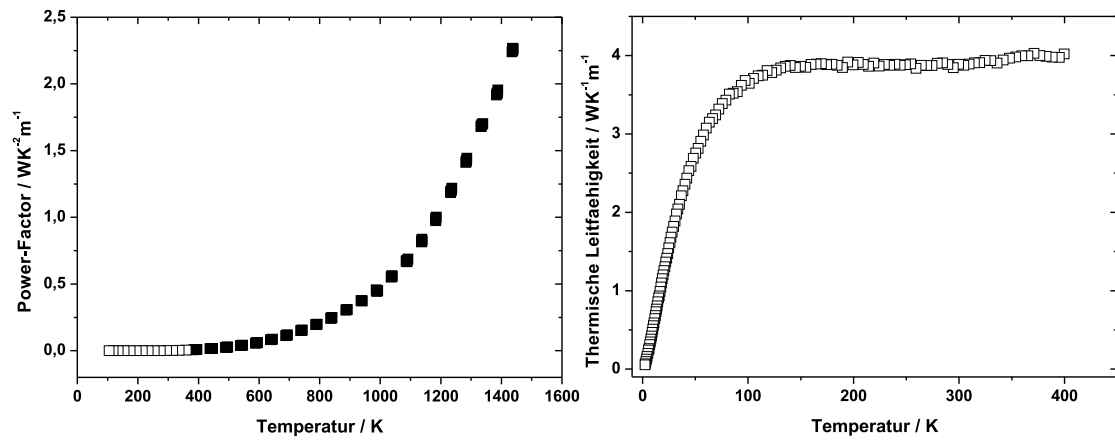


Abbildung 3.20: Temperaturabhängigkeit und thermische Leitfähigkeit des Power-Faktors von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$

gefähr 0,6 eV [70].

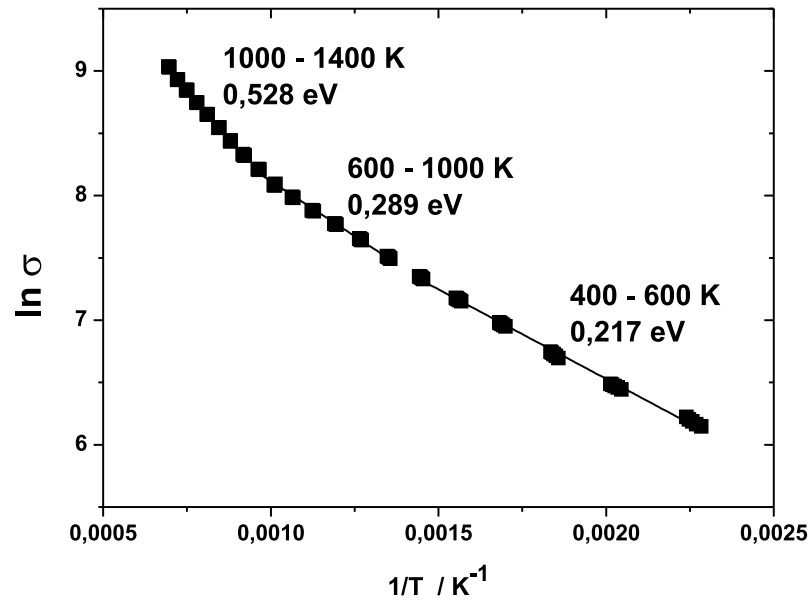


Abbildung 3.21: Bandlücken von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$

3.2.3.2 System Vanadium- β -Bor

Im Phasendiagramm von Vanadium und Bor (Abb. 3.22) finden sich die vanadiumreichen Phasen V_3B_2 und VB, sowie die borreichen Phasen V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_3 und Vanadiumdiborid VB_2 [71, 72]. Der Grenzbereich zeichnet sich durch eine sehr geringe Löslichkeit von Vanadium in Bor aus.

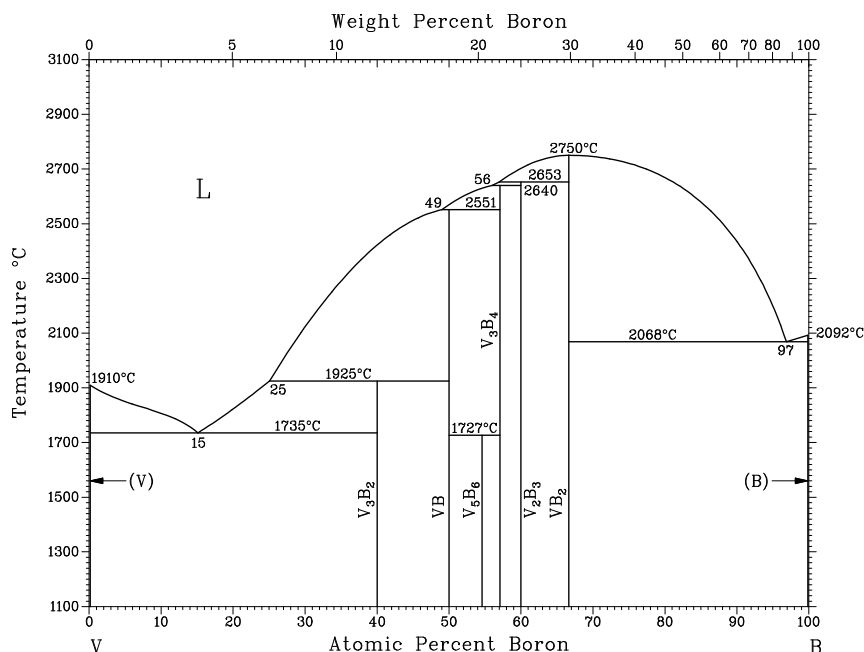


Abbildung 3.22: Phasendiagramm Vanadium-Bor [73]

3.2.3.3 Vanadium: Bor - 1:50

Borreiches Vanadiumborid $V_{6,12}B_{306,4}$ mit einer ungefähren V:B-Zusammensetzung von 1:50 wurde erstmals 1986 von SLACK ET AL. beschrieben [74]. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von borreichem Vanadiumborid lässt sich mittels Rietveldverfeinerung sehr gut auf Basis des Strukturmodells von $V_{6,12}B_{306,4}$ anpassen. Einige Zusatzreflexe zeigen einen zu ca. 2,5 % bestimmten Anteil an Vanadiumdiborid VB_2 .

Die thermoelektrischen Eigenschaften von mit Vanadium dotiertem β -Bor wurden bereits in der Literatur beschrieben (vgl. Kap. 3.1.2.2). $V_{6,12}B_{306,4}$ besitzt einen Dotierungsgrad von ungefähr 2 Atom-% und liegt damit über dem in der Literatur beschriebenen Optimum von 0,5 Atom-%, für diese Verbindung. Da für 0,5 Atom-% die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung jedoch sehr niedrig ist, kann für eine

höhere Dotierung eine Verbesserung der Leitfähigkeit erwartet werden. Wie bereits erwähnt, erhält man durch Dotierung mit Vanadium einen n-Halbleiter. Dies konnte für die hier beschriebene Verbindung $V_{6,12}B_{306,4}$ bestätigt werden. Die Seebeck-Koeffizienten (Abb. 3.23 (links)) weisen negative Werte von $-27 \mu V/K$ auf, die mit steigender Temperatur nahezu linear zu negativeren Werten abfallen. Bei 900 K erreicht er mit $-62 \mu V/K$ sein Maximum und verändert sich dann bis 1000 K auf $-60 \mu V/K$. Die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 3.23 (rechts)) steigt ebenfalls mit steigender Temperatur von 500 Sm^{-1} bei 300 K auf 12000 Sm^{-1} bei 1000 K rasch an.

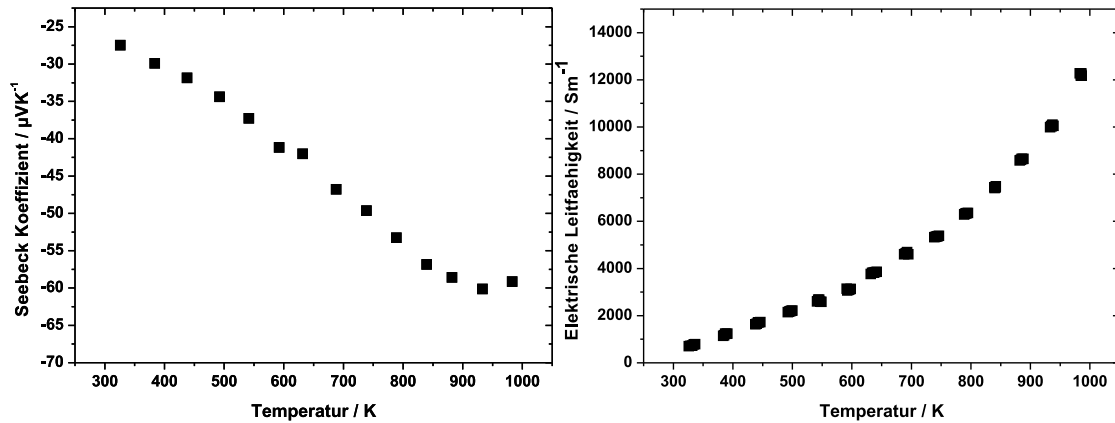


Abbildung 3.23: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $V_{6,12}B_{306,4}$

Trotz der hohen elektrischen Leitfähigkeit führt der zu geringe Seebeck-Koeffizient zu einem niedrigen maximalen Power-Faktor von $0,04 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 1000 K (Abb. 3.24).

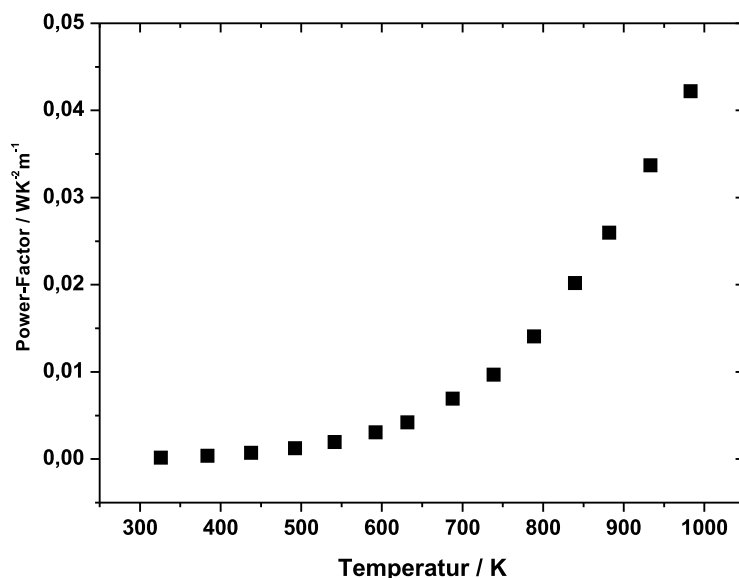


Abbildung 3.24: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $V_{6,12}B_{306,4}$

3.2.3.4 Vanadium: Bor - 1:33

$V_{9,34}B_{309,91}$ als die metallreichste Einlagerungsverbindung von Vanadium und β -Bor wurde ebenfalls 1986 von SLACK ET AL. erstmals beschrieben [74]. Es unterscheidet sich von dem in Kapitel 3.2.3.3 gezeigten $V_{6,12}B_{306,4}$ durch Besetzung einer weiteren Metallatomlage ($6i$) und Reduzierung der Besetzung der $18h$ -Position.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm kann an das Strukturmodell aus der PDF-Datenbank von $V_{9,34}B_{309,91}$ angepasst werden. Zusatzreflexe können mit 5,7 % der Nebenphase Vanadiumdiborid VB_2 zugeordnet werden.

Bei einem höheren Dotierungsgrad von 3 Atom-% Vanadium erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit besonders für niedrigere Temperaturen stark und steigt von $14\,000\,\text{Sm}^{-1}$ bei 300 K bis über $17\,000\,\text{Sm}^{-1}$ bei 1 000 K an (Abb. 3.25 (rechts)). Die Seebeck-Koeffizienten sind weiterhin über den gesamten Temperaturbereich negativ, weisen allerdings geringere Werte verglichen mit Vanadiumboriden niedrigeren Dotierungsgrades (Abb. 3.25 (links)) auf. Der Maximalwert erreicht $-40\,\mu\text{V/K}$ bei 1 000 K.

Die Power-Faktoren sind geringer als die der Verbindung mit niedrigerem Dotierungsgrad, obwohl die elektrische Leitfähigkeit verbessert wurde. Der Power-Faktor erreicht bei 1 000 K lediglich $0,028\,\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Abb. 3.26).

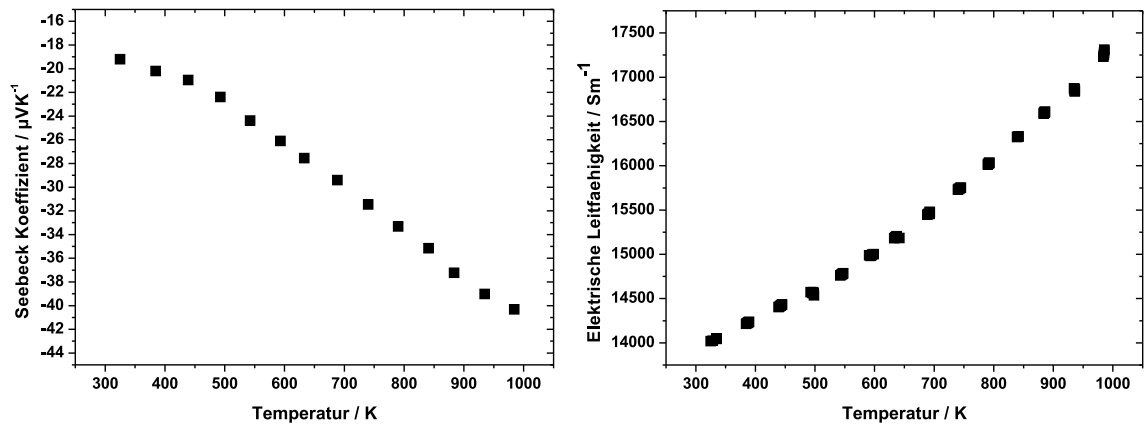


Abbildung 3.25: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{V}_{9,34}\text{B}_{309,91}$

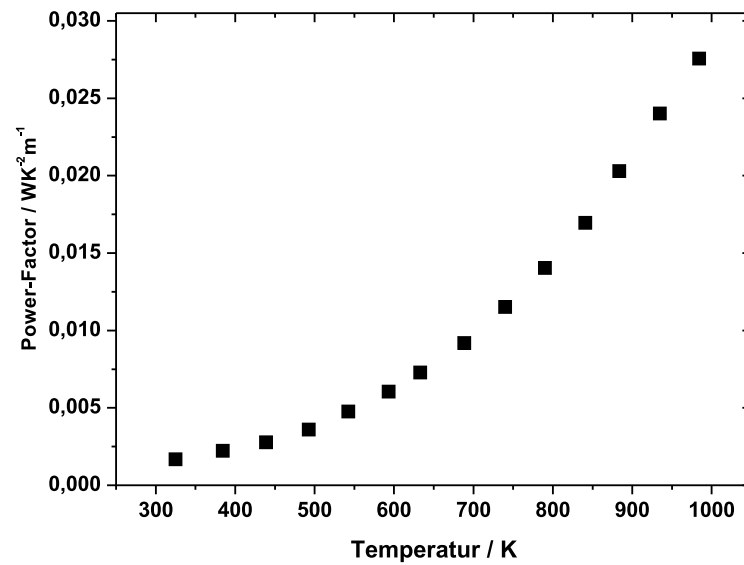


Abbildung 3.26: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{V}_{9,34}\text{B}_{309,91}$

3.2.3.5 Vanadium: Bor - 1:25

Die Umsetzung einer Mischung aus Vanadium und Bor im molaren Verhältnis 1:25 führt, wie nach Rietveld-Anpassung (Abb. 3.27 und Tab. 3.6) erkennbar, nicht zu einer noch borreicheren Einlagerungsverbindung von β -Bor. Interessanterweise bildet sich trotz Vanadiumüberschuss aber auch nicht $V_{9,34}B_{309,91}$, die metallreichste Einlagerungsverbindung von Vanadium und β -Bor, sondern die metallärmere Einlagerungsverbindung $V_{6,12}B_{306,4}$. Nicht eingelagertes Vanadium reagiert mit Bor zu Vanadiumdiborid VB_2 . Zusatzreflexe können Graphit zugeordnet werden, das von der Behandlung mit Graphit für die REM-Aufnahmen stammt.

Tabelle 3.6: Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von $V_{6,12}B_{306,4}$

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	9,27
R_{wp}	9,70
R_{p}	7,44
GOF	1,05

Die Elementverteilung des Reaktionsproduktes zeigt eine heterogene Verteilung der Elemente Vanadium und Bor auf der Oberfläche (Abb. 3.28).

Der Seebeck-Koeffizient des Probengemenges wird, im Vergleich zu den Vanadiumborid-Gemengen mit geringerem Dotierungsgrad, nun durch den größeren Anteil an Vanadiumdiborid negativ beeinflusst. Die Seebeck-Koeffizienten sind nun nicht mehr über den gesamten Temperaturbereich negativ, sondern steigen zuerst ab 300 K bis 550 K steil von ca. 0 auf $22 \mu\text{V/K}$ an, um im weiteren Verlauf bis 850 K ebenso wieder abzufallen. Im Bereich von 850 K bis 1040 K beträgt der Seebeck-Koeffizient $0 \mu\text{V/K}$ (Abb. 3.29 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit wird, wie durch den hohen Anteil an metallischem Vanadiumdiborid zu erwarten, im Vergleich zu den Vanadiumboriden mit geringeren Dotierungsgraden, enorm erhöht. Sie steigt zunächst zwischen 300 und 950 K nahezu linear von $18\,000 \text{ Sm}^{-1}$ auf $20\,250 \text{ Sm}^{-1}$ an und erfährt ab 950 K bis 1040 K einen starken, wiederum linearen Zuwachs auf $21\,750 \text{ Sm}^{-1}$ (Abb. 3.29 (rechts)).

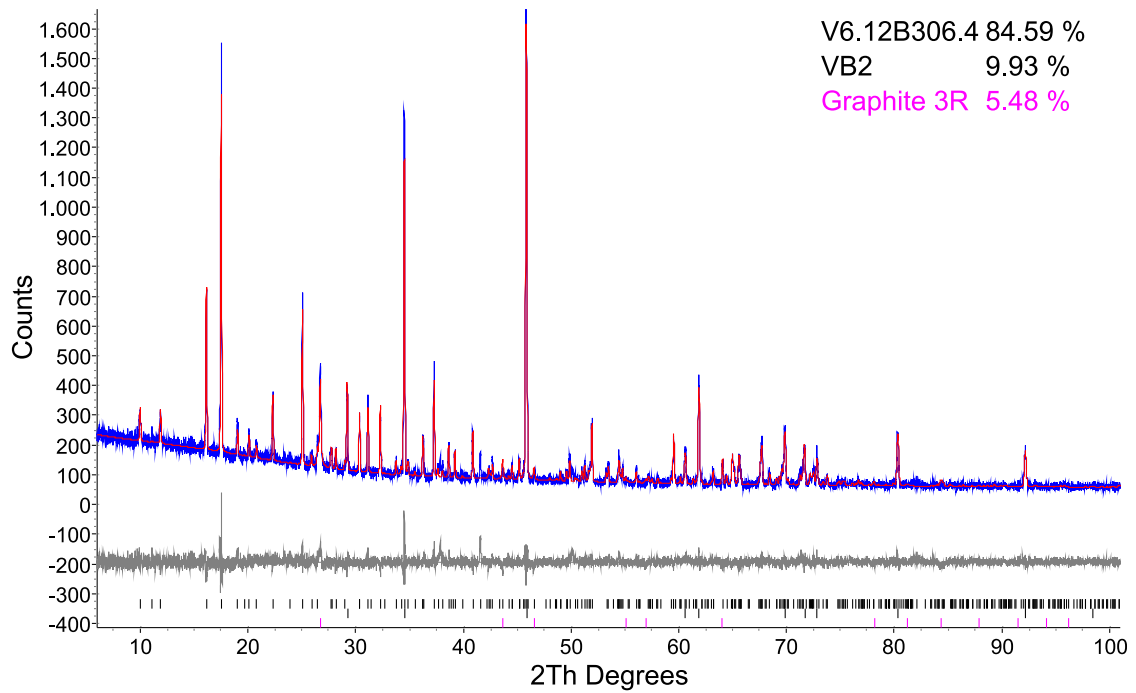


Abbildung 3.27: Rietveld-Anpassung eines borreichen Gemenges aus Vanadium und Bor 1:25

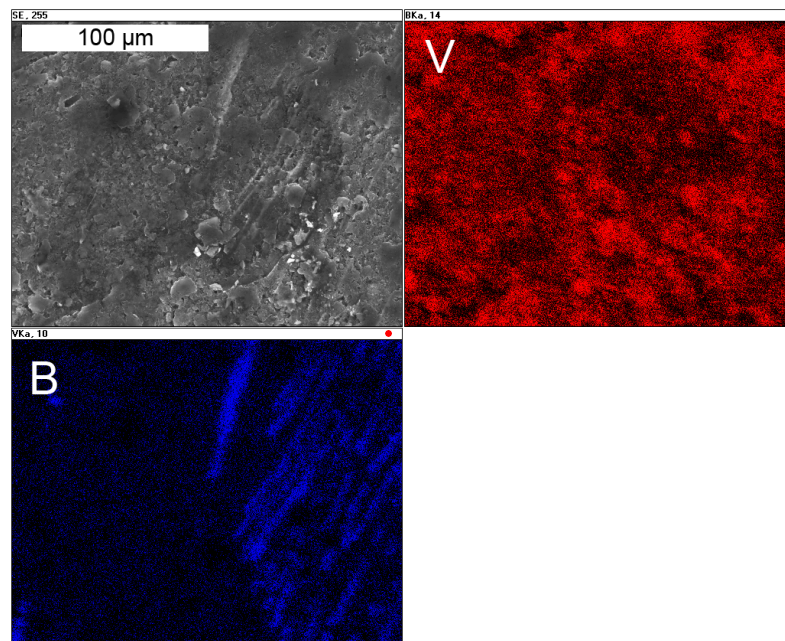


Abbildung 3.28: Oben: Rastermikroskopische Abbildung der polierten Vanadiumborid Oberfläche (links) und Elementverteilung von Bor (rechts) Unten: Elementverteilung von Vanadium

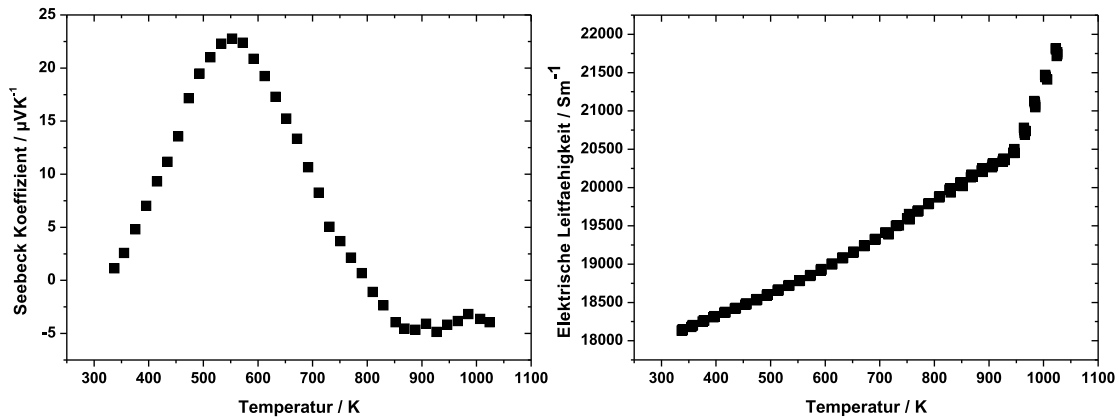


Abbildung 3.29: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von "VB₂₅"

Der Power-Faktor wird maßgeblich vom Verlauf des Seebeck-Koeffizienten beeinflusst. Der Maximalwert von $0,0055 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ wird bei 550 K erreicht. Bei höheren Temperaturen fällt der Power-Faktor rapide gegen Null ab (Abb. 3.30).

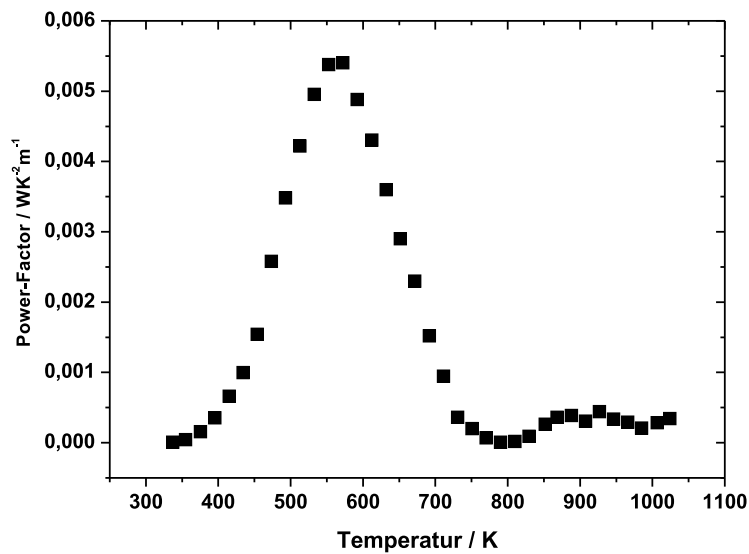


Abbildung 3.30: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von "VB₂₅"

3.2.3.6 System Chrom- β -Bor

Das Phasendiagramm (Abb. 3.31) von Chrom und Bor kennt eine Vielzahl an metallreichen und borreichen Boriden. Unter den metallreichen finden sich Cr_2B , Cr_5B_3

und CrB. Auf der borreichen Seite bilden sich Cr_3B_4 , Chromdiborid CrB_2 , Chromtetraborid CrB_4 sowie die Einlagerungsverbindung $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ [75–78]. Wie zu erkennen ist, gelangt man aus der Schmelze im borreichen Bereich bei langsamem Abkühlen in ein Zweiphasengebiet und es bildet sich unweigerlich CrB_2 . Rasches Abkühlen bedingt jedoch Rissbildung und Spannungen in der Probe. Daher ist bei der Synthese von borreichen Chromboriden die Temperaturkontrolle von größter Bedeutung.

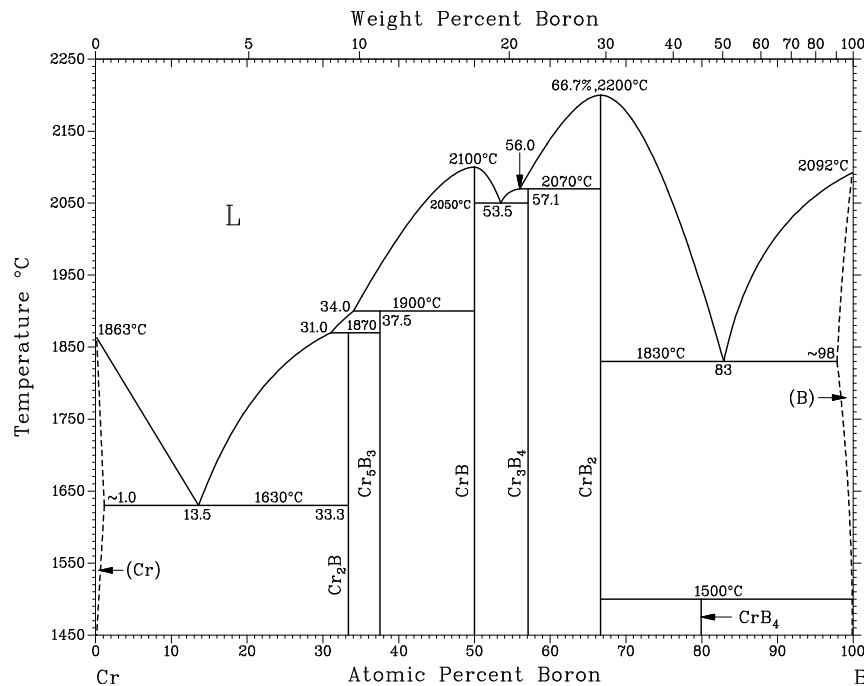


Abbildung 3.31: Phasendiagramm Chrom-Bor [79]

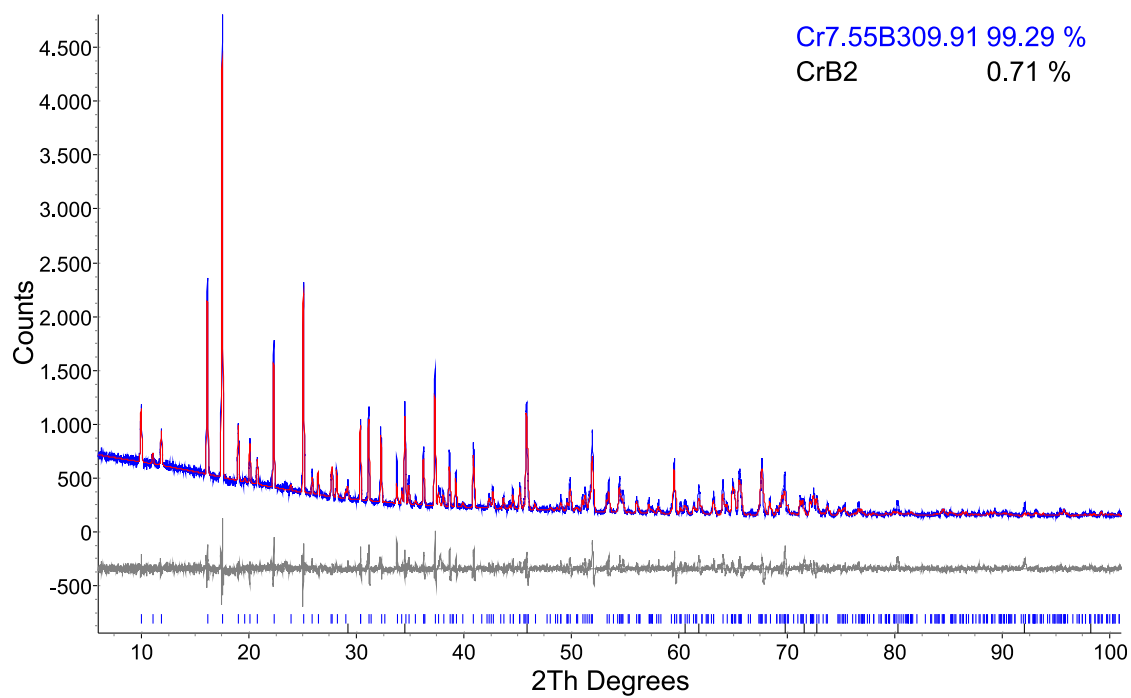
3.2.3.7 Chrom: Bor - 1:40

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen des Produktes der Umsetzung von Chrom und Bor im Verhältnis 1:40 zeigen, dass Chrom erfolgreich in β -Bor eingelagert wurde. Durch Rietveld-Anpassung kann dem Hauptprodukt die Phase $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ zugeordnet werden (Abb. 3.32). Diese Verbindung wurde erstmals 1970 von LUNDSTRÖM und ANDERSSON beschrieben [75]. Zusatzreflexe können einer Nebenphase von Chromdiborid zugeordnet werden, die zu einem Anteil von 0,7% im Produkt enthalten ist.

Die Seebeck-Koeffizienten von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ steigen im Temperaturbereich von 300 K bis 900 K steil von $40 \mu\text{V/K}$ auf $85 \mu\text{V/K}$ an. Im weiteren Temperaturver-

Tabelle 3.7: Meßparameter und Güterwerte der Anpassung von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	5,62
R_{wp}	9,40
R_{p}	6,52
GOF	1,67


Abbildung 3.32: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$

lauf bis 1 000 K fällt der Seebeck-Koeffizient wieder langsam auf $80 \mu\text{V/K}$ ab (Abb. 3.33 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit steigt nahezu exponentiell mit steigender Temperatur an und spiegelt den typischen Verlauf einer β -Bor-Verbindung wieder. Bei 1 000 K erreicht $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ einen Wert von $6\,500 \text{ Sm}^{-1}$ (Abb. 3.33 (rechts)).

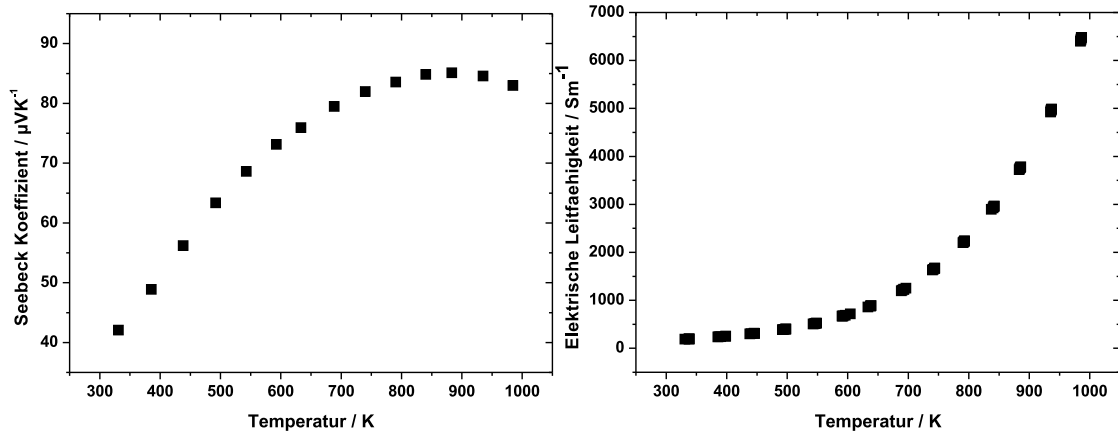


Abbildung 3.33: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$

Der Power-Faktor steigt beinahe exponentiell an und erreicht bei 1 000 K einen maximalen Wert von $0,045 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Abb. 3.34).

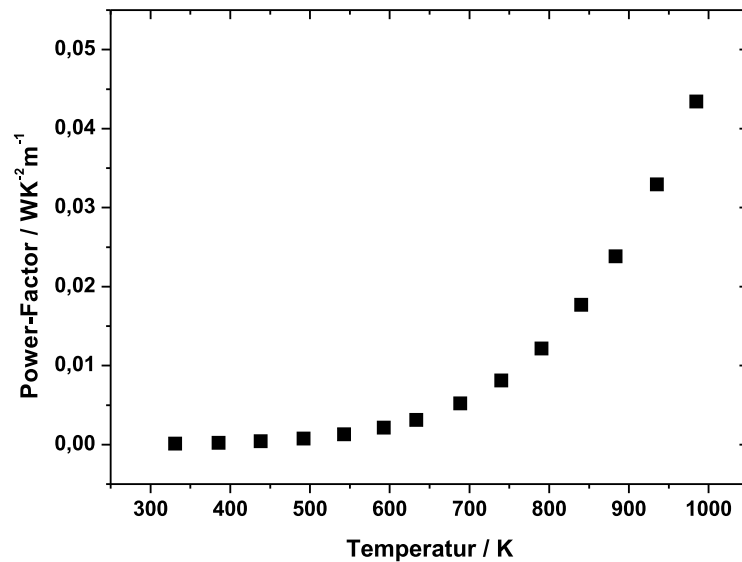


Abbildung 3.34: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$

3.2.3.8 Chrom: Bor - 1:33

Eine metallreichere Phase von Chrom und β -rhomboedrischem Bor als $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ (siehe Kapitel 3.2.3.6) ist der Literatur zufolge nicht bekannt [75]. Durch Erhöhung des Metallanteils bei der Synthese wurde versucht, eine metallreichere Phase zu erhalten. Das Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von Chrom und Bor im Verhältnis 1:33 zeigt ein sehr kristallines Produkt. Der Versuch eine Rietveld Verfeinerung des Diffraktogramms anzufertigen unter Verwendung des Strukturmodells von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ scheiterte. Die Reflexintensitäten ließen sich schlecht anpassen. Einige Reflexe waren nicht indizierbar und konnten keiner weiteren Chrom-Bor-Verbindung (oder einer anderen denkbaren Phase (aus Cr, B, C, N, O oder W)) zugeordnet werden (Abb. 3.35).

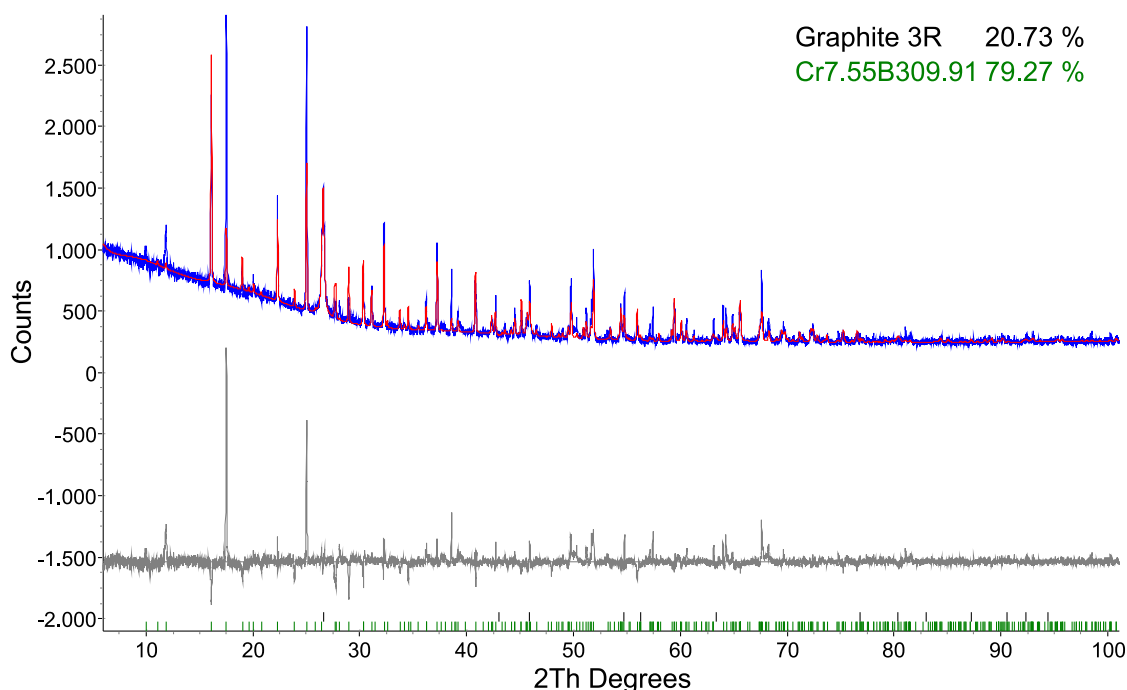


Abbildung 3.35: Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktgemenges aus Chrom und Bor im Verhältnis 1:33 unter Verwendung des $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ -Strukturmodells

In borreichem Chromborid $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ sind zwei von vier möglichen Metallpositionen durch Chromatome teilbesetzt. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren verbessert die Anpassung der Reflexe nur geringfügig.

Die Vermutung liegt nahe, dass sich Chromatome auch auf weiteren Metallatom-

lagen befindet. Das Strukturmodell von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$ wurde zur Strukturanpassung verwendet, wobei alle Kupferatome im Modell durch Chromatome ersetzt wurden. Danach wurden die Besetzungsfaktoren, Auslenkungsparameter und Chromatomlagen frei verfeinert. Die resultierende Verfeinerung des Diffraktogramms ist in Abbildung 3.36, die kristallographischen Daten und Gütewerte in Tabelle 3.9 gezeigt.

Tabelle 3.8: Meßparameter und Gütewerte der Strukturverfeinerung von $\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$

Summenformel	$\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$
Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	4,87
R_{wp}	6,68
R_{p}	4,75
GOF	1,37

Durch Verwendung des Kupferborid-Modells können alle Reflexe zufriedenstellend zugeordnet werden. Die Zusammensetzung kann zu $\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$ berechnet werden, welches ungefähr einem Verhältnis von 1:30,2 Cr:B entspricht. Da die untersuchte Probe neben Graphit, welches für die REM-Messung aufgetragen wurde, keine weiteren Verunreinigungen z.B. durch kristalline, chromreichere Boride enthält, entspricht diese Zusammensetzung, unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen, der Einwaage in sehr guter Übereinstimmung. Die Auslenkungsparameter von Cr1 und Cr4 wurden auf eins fixiert, da der Wert für Cr1 bei der Strukturverfeinerung kleiner eins und der für Cr4 größer zehn wurde.

Mittels energiedispersiver Röntgespektroskopie wurde die Elementverteilung auf der geschliffenen Oberfläche des Produktes untersucht (Abb. 3.37). Die Verteilung von Bor und Chrom ist homogen, welches im Einklang mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie ist.

Die erfolgreiche Erhöhung des Dotierungsgrades auf 3 Atom-% Chrom in β -Bor wirkt sich in einer nur geringen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit aus. Allerdings verläuft die elektrische Leitfähigkeit nun nahezu linear bis hin zu einem maximalen Wert von 7500 Sm^{-1} bei 1 000 K (Abb. 3.38 (rechts)).

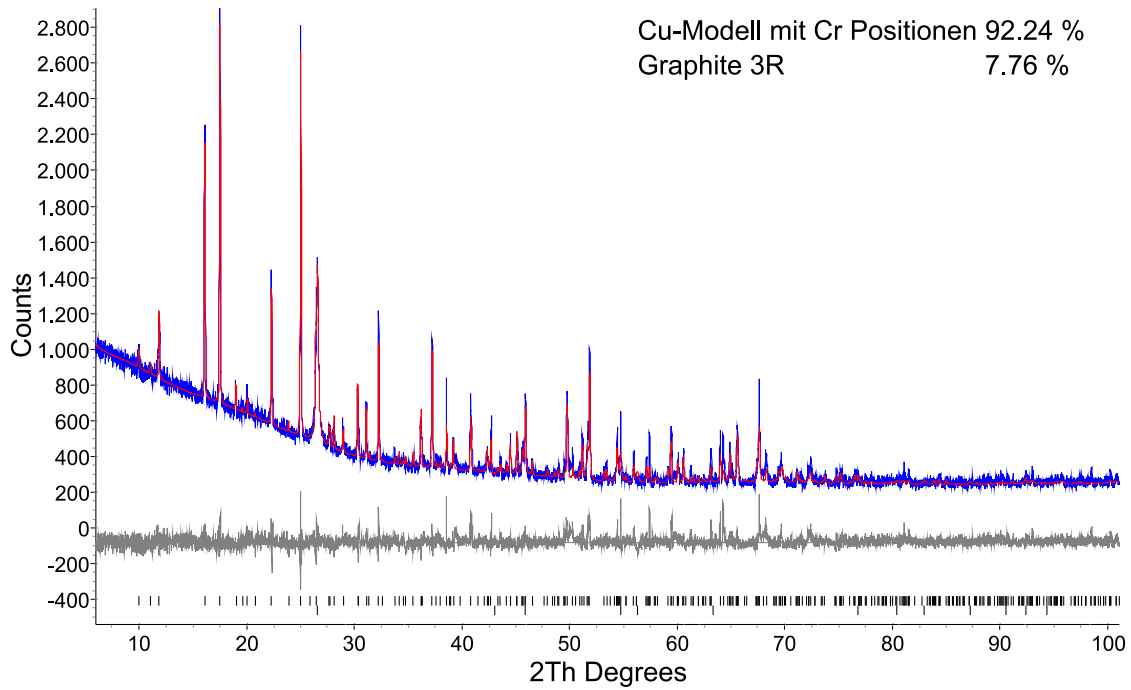


Abbildung 3.36: Röntgenpulverdiffraktogramm einer borreichen Mischung aus Chrom und Bor " CrB_{33} "

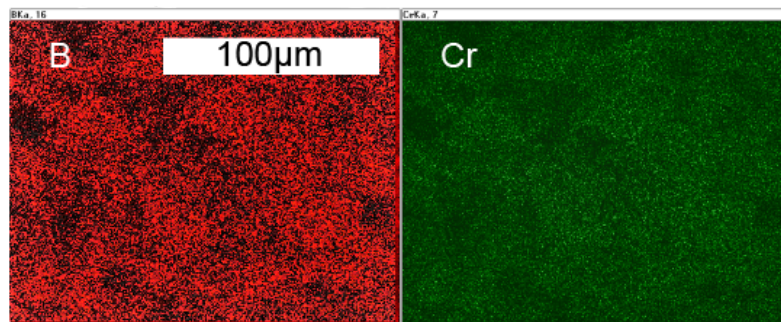


Abbildung 3.37: Elementverteilung von Bor (links) und Chrom (rechts) auf der Probenoberfläche von $\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$

Tabelle 3.9: Strukturdaten der Rietveldverfeinerung von CrB_{33}

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Element	Besetzung	B_{eq}
B1	36 <i>i</i>	0,1703(3)	0,1710(3)	0,1763(2)	B	1	0,58(5)
B2	36 <i>i</i>	0,3190(2)	0,2965(2)	0,13069(9)	B	1	0,61(5)
B3	36 <i>i</i>	0,2396(4)	0,1976(3)	0,4121(3)	B	1	1,33(6)
B4	36 <i>i</i>	0,2365(2)	0,2600(2)	0,3469(1)	B	1	2,04(4)
B5	18 <i>h</i>	0,0628(1)	0,1256(2)	0,94305(8)	B	1	1,84(6)
B6	18 <i>h</i>	0,0909(2)	0,1819(2)	0,01195(8)	B	1	2,05(5)
B7	18 <i>h</i>	0,1089(3)	0,2179(2)	0,88224(9)	B	1	2,45(6)
B8	18 <i>h</i>	0,1687(1)	0,3375(2)	0,02631(9)	B	1	4,22(7)
B9	18 <i>h</i>	0,1282(2)	0,2565(2)	0,77203(8)	B	1	2,2(1)
B10	18 <i>h</i>	0,1042(5)	0,2085(2)	0,69649(8)	B	1	3,39(6)
B11	18 <i>h</i>	0,071(3)	0,1420(2)	0,3315(2)	B	1	1,5(1)
B12	18 <i>h</i>	0,0937(2)	0,1874(3)	0,4033(2)	B	1	2,5(2)
B13	18 <i>h</i>	0,0658(2)	0,1316(3)	0,5540(2)	B	0,423(3)	0,43(4)
B14	6 <i>c</i>	0,00000	0,00000	0,3865(2)	B	1	0,46(3)
B15	3 <i>b</i>	0,00000	0,00000	0,50000	B	1	1,36(5)
B16	18 <i>h</i>	0,064(1)	0,1288(5)	0,1569(3)	B	0,429(5)	4,3(2)
Cr1	6 <i>c</i>	0,00000	0,00000	0,13376(4)	Cr	0,931(1)	1
Cr2	18 <i>h</i>	0,2038(6)	0,4076(6)	0,1811(3)	Cr	0,090(1)	4,3(2)
Cr3	18 <i>f</i>	0,207(1)	0,4252(2)	0,17371(7)	Cr	0,1693(8)	3,5(2)
Cr4	6 <i>c</i>	0,00000	0,00000	0,242(2)	Cr	0,015(1)	1

Dies ist für eine Einlagerungsverbindung von β -Bor bemerkenswert, da die elektrische Leitfähigkeit üblicherweise mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt. Der Seebeck-Koeffizient wird durch den höheren Dotierungsgrad leicht verringert und erreicht nach linearem Anstieg nur noch einen Maximalwert von knapp $60 \mu\text{V}/\text{K}$ bei 1000 K (Abb. 3.38 (links)). Die vergleichsweise starke Reduktion des Seebeck-

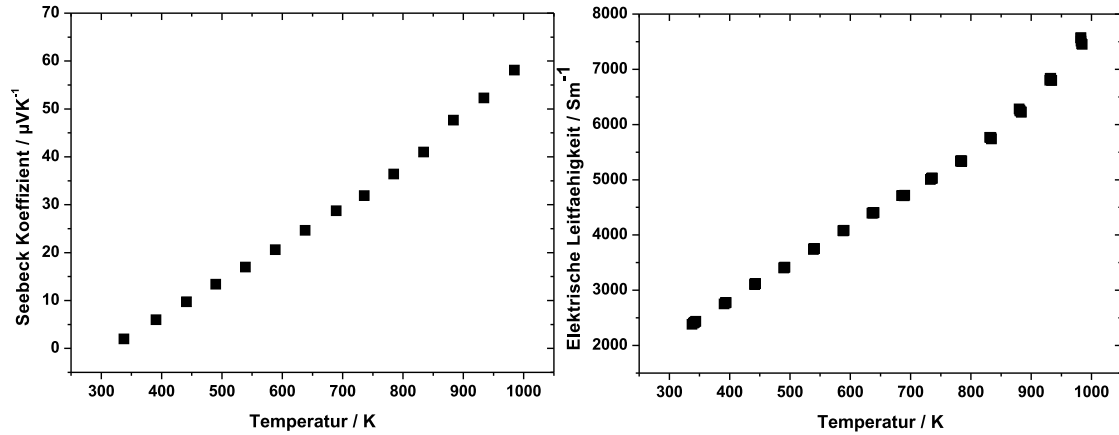


Abbildung 3.38: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Cr}_{9,42}\text{B}_{309,18}$

Koeffizienten im Vergleich zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit wirkt sich negativ auf den Power-Faktor aus, der nach exponentiellem Anstieg lediglich einen Wert von $0,025 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ erreicht (Abb. 3.39).

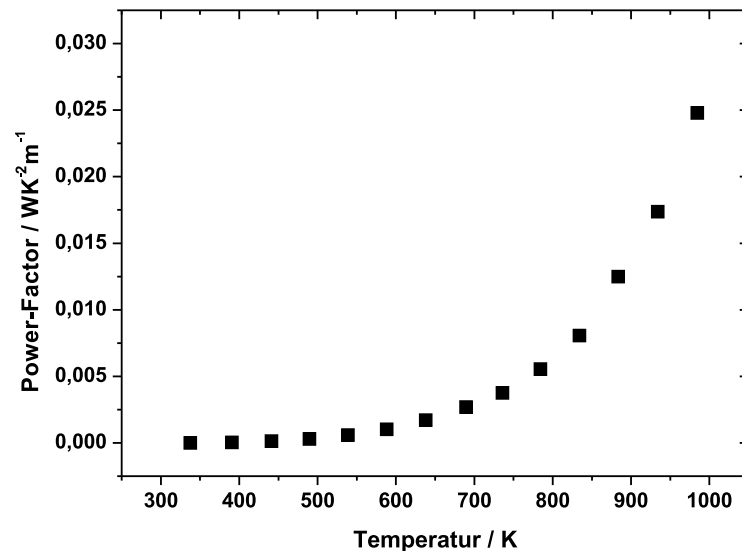


Abbildung 3.39: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Cr}_{9,42}\text{B}_{309,18}$

3.2.3.9 Chrom: Bor - 1:25

Die in Kapitel 3.2.3.8 im System Chrom-Bor beschriebene Einlagerungsverbindung $\text{Cr}_{9,42}\text{B}_{309,18}$ ist metallreicher als die bisher bekannten Vertreter. Deshalb war es naheliegend, zu versuchen, weiteres Chrom einzulagern. Das Diffraktogramm der Umsetzung aus Chrom und Bor im Verhältnis 1:25 ist in Abbildung 3.40 gezeigt. Entgegen den Erwartungen lässt sich bei höherem Dotierungsgrad das Diffraktogramm nicht anpassen, wenn das Strukturmodell $\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$ verwendet wird. Die literaturbekannte metallärmere Phase $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ konnte jedoch identifiziert werden [75]. Durch Freigabe der Besetzungsparameter der Chromatomlagen wird keine bessere Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm erhalten. Als Nebenphase wurde Chromdiborid CrB_2 mit einem Anteil von 19% identifiziert. Dies lässt darauf schließen, dass kein weiteres Chrom in die Wirtsstruktur von β -Bor eingelagert wurde.

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie erkennt man die heterogene Verteilung eines chromarmen und eines -reicheren Chromborids (Abb. 3.41). Dabei fällt auf, dass die chromreiche Phase an einigen Stellen angereichert auftritt. Die Phasen scheinen also beim Abkühlen segregiert zu sein, wodurch sich große Domänen bilden konnten.

Die Auswirkungen des hohen Chromdiborid-Anteils im Produktgemenge von Chrom und Bor im Verhältnis 1:25 auf die thermoelektrischen Eigenschaften im

Tabelle 3.10: Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	7,20
R_{wp}	7,46
R_{p}	5,73
GOF	1,04

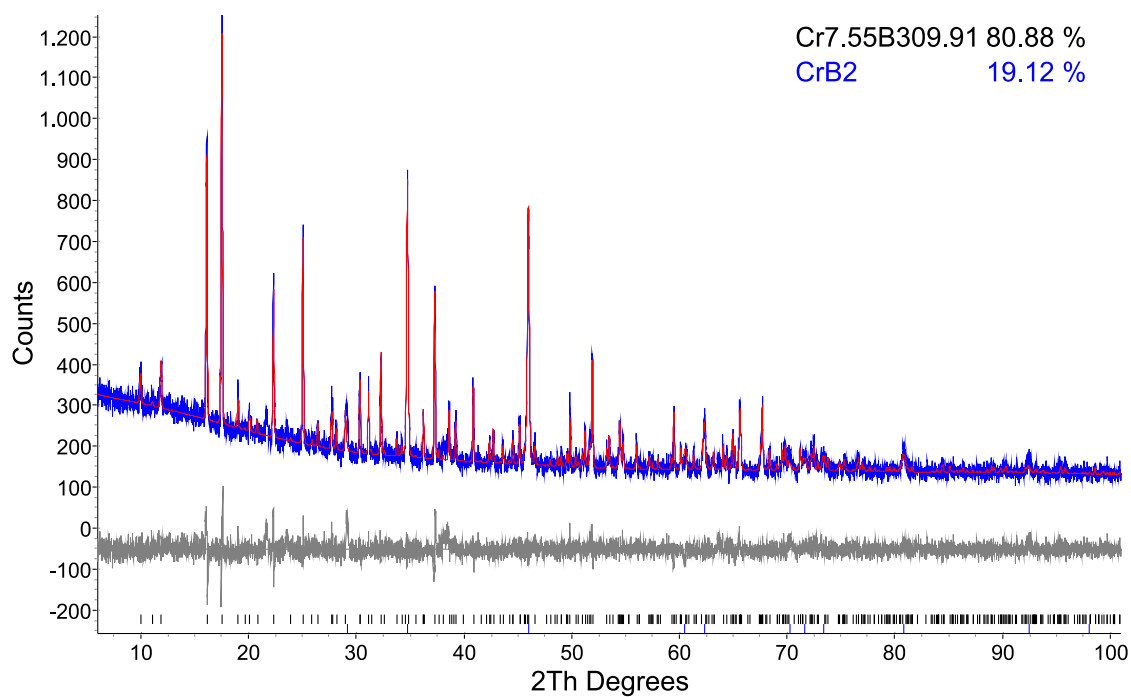


Abbildung 3.40: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes von Chrom und Bor im Verhältnis 1:25

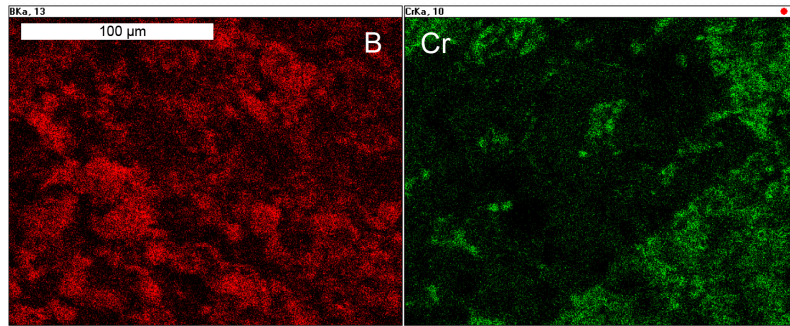


Abbildung 3.41: Elementverteilung von Bor (links) und Chrom (rechts) auf der Probenoberfläche

Vergleich zu Cr:B 1:33 und Cr:B 1:40 sind enorm. So zeigt der Verlauf der Seebeck-Koeffizienten nach einem zu Beginn etwas steiler ansteigenden Verlauf einen nahezu linearen Anstieg. Sie erreichen dabei einen Höchstwert von knapp $70 \mu\text{V/K}$ bei 1000 K (Abb. 3.42 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit wird gegenüber den beiden chromärmeren Verbindungen bei linearem Anstieg auf 16000 Sm^{-1} bei 1000 K erhöht (Abb. 3.42 (rechts)).

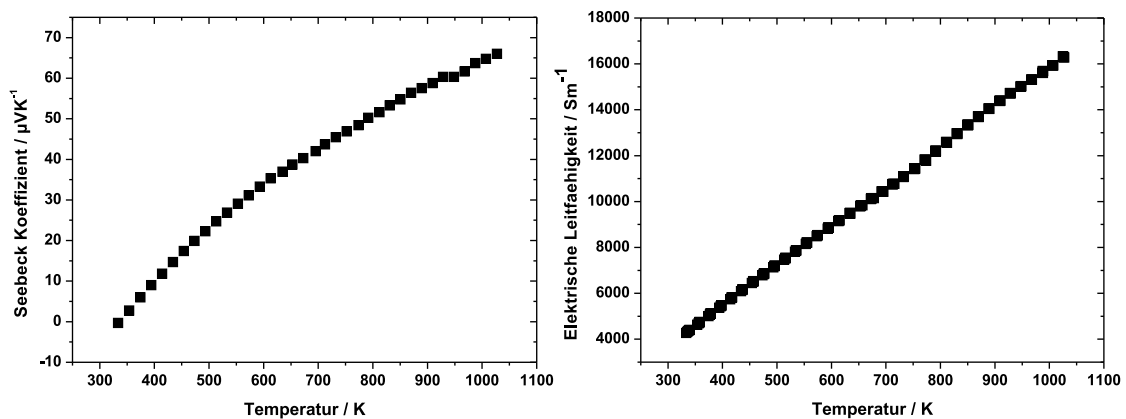
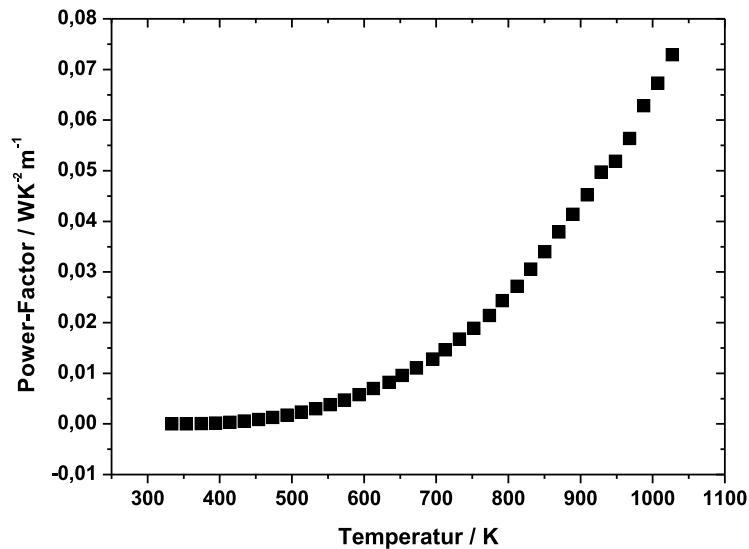


Abbildung 3.42: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von CrB_{25}

Die nur geringe Verschlechterung des Seebeck-Koeffizienten gegenüber der Probe mit Cr:B = 1:40 und die beinahe Verdreifachung der elektrischen Leitfähigkeit führen zu deutlich höheren Werten des Power-Faktors als bei den geringeren Dotierungsgraden. Mit einem Wert von $0,075 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ liegt der Power-Faktor dreimal höher als bei Produkten mit Cr:B = 1:33 und immerhin noch fast doppelt so hoch wie im Produktgemenge der Zusammensetzung Cr:B 1:40 (Abb. 3.43).

Abbildung 3.43: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von CrB_{25}

3.2.3.10 System Mangan- β -Bor

Das Phasendiagramm Mangan-Bor (Abb. 3.44) zeigt auf der metallreichen Seite die Existenz der Verbindungen $\alpha\text{-Mn}_2\text{B}$, $\beta\text{-Mn}_2\text{B}$, $\alpha\text{-MnB}$ sowie $\beta\text{-MnB}$. Als borreiche Phasen sind Mn_3B_4 , Mangandiborid MnB_2 und Mangantetraborid MnB_4 bekannt. Darüber hinaus bilden sich bei ausreichend hohem Borgehalt Einlagerungsverbindungen von β -Bor [80–82]. Schmelzen aus Mangan und Bor scheinen in allen Verhältnissen unbegrenzt mischbar zu sein.

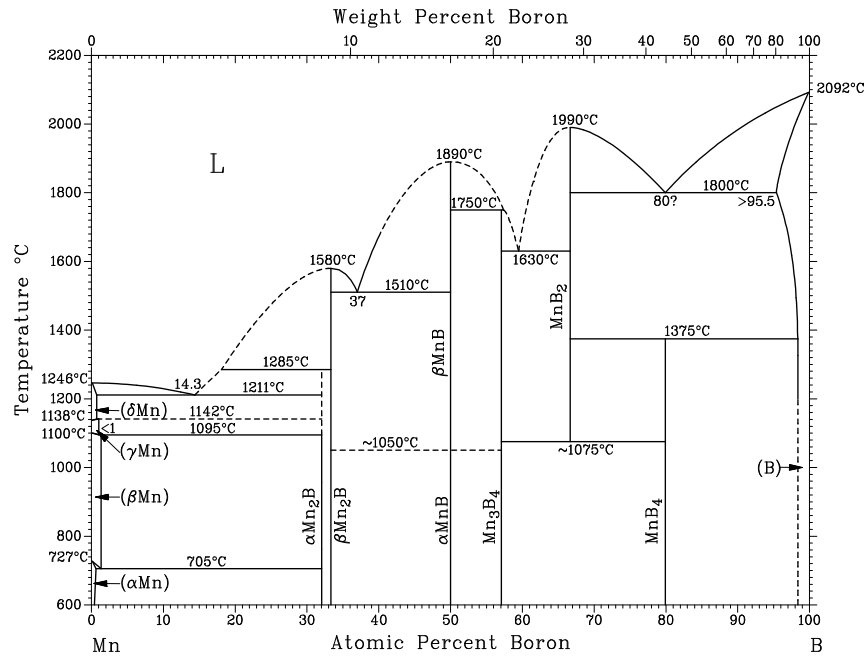


Abbildung 3.44: Phasendiagramm Mangan-Bor [83]

3.2.3.11 Mangan: Bor - 1:33

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung dieser Probe zeigt, dass das 1974 von CALLMER und ANDERSSON beschriebene $\text{Mn}_{13,3}\text{B}_{308,6}$ gebildet wurde [62] (Abb. 3.45). Mit diesem Strukturmodell kann das gemessene Diffraktogramm angepasst werden. Borreiches Manganborid $\text{Mn}_{13,3}\text{B}_{308,6}$ besitzt ein Mangan: Bor-Verhältnis von ungefähr 1:23 und ist metallreicher als das Ausgangsstoff-Gemenge von 1:33. Das überschüssige Bor liegt somit amorph vor. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren von Mangan führt zwar zu einem borreicheren Verhältnis, aber zu keinen besseren Gütewerten als in Tabelle 3.11 gezeigt.

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten von borreichem Manganborid mit einem Mangan: Bor-Verhältnis von 1:33 zeigt über den gesamten Temperaturbereich positive Seebeck-Koeffizienten. Bei niedrigeren Temperaturen zwischen 300 K und 550 K steigt der Seebeck-Koeffizient zunächst langsam von $50 \mu\text{V/K}$ auf $70 \mu\text{V/K}$ an, dann im Temperaturbereich bis 950 K rasch linear auf über $160 \mu\text{V/K}$ (Abb. 3.46 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit steigt nahezu linear an und erreicht mit 4500 Sm^{-1} bei 950 K ihr Maximum (Abb. 3.46 (rechts)).

Der hohe Seebeck-Koeffizient kompensiert die niedrige elektrische Leitfähigkeit und der Power-Faktor erreicht bei 950 K einen Wert von $0,11 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Abb. 3.47).

Tabelle 3.11: Meßparameter und Gütewerte der Anpassung des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	3,97
R_{wp}	3,80
R_{p}	3,02
GOF	0,96

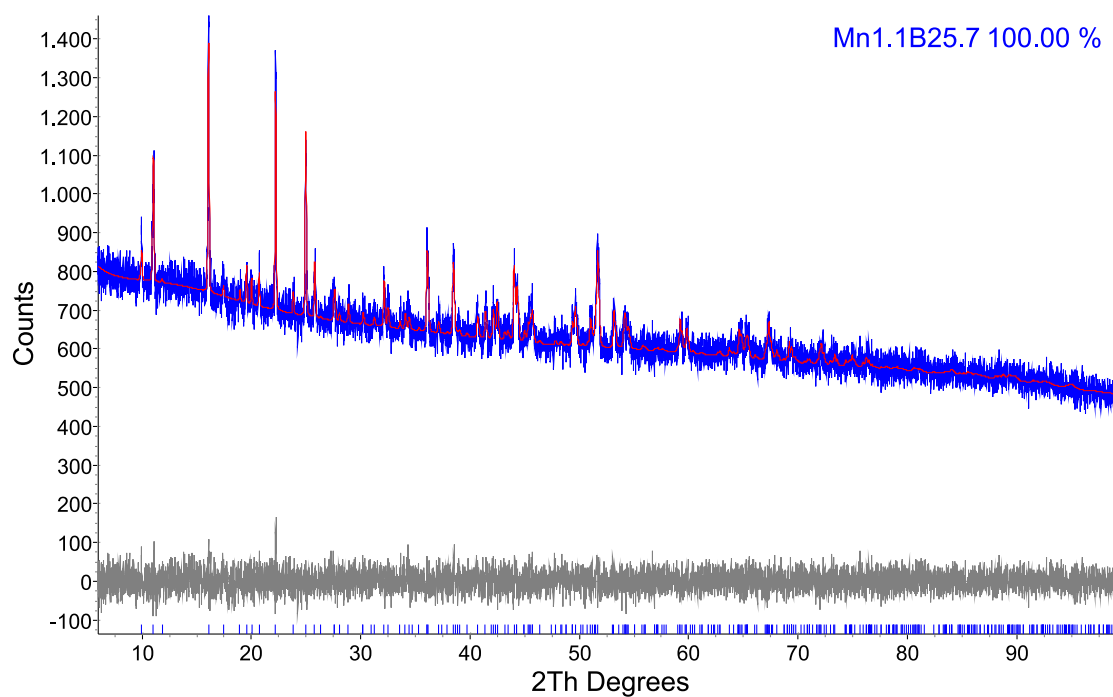


Abbildung 3.45: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33

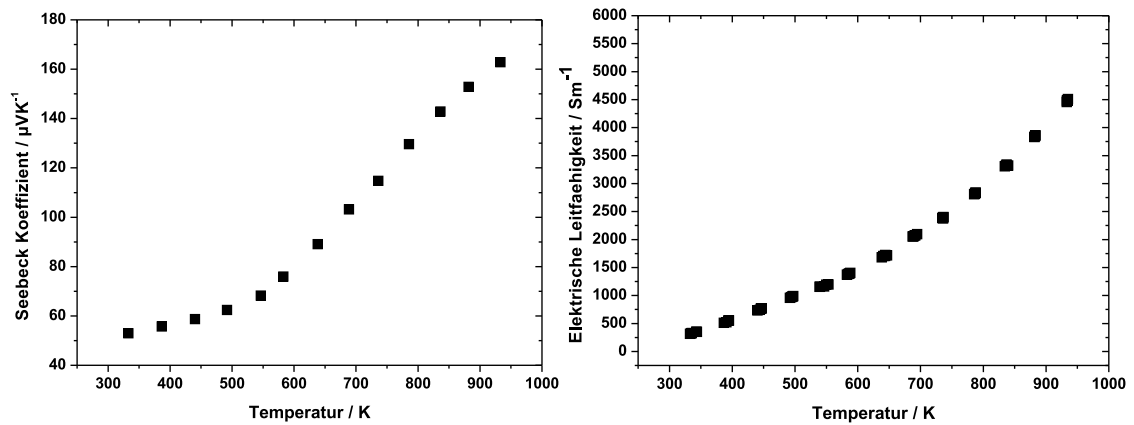


Abbildung 3.46: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33

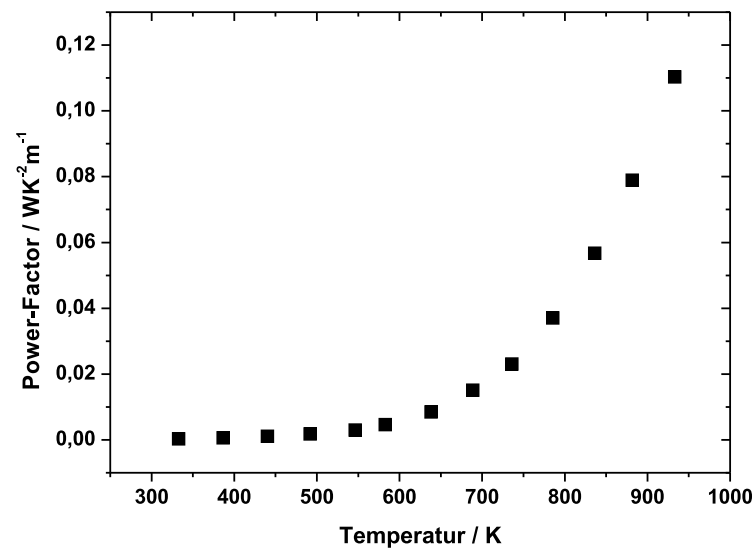


Abbildung 3.47: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33

3.2.3.12 Mangan: Bor - 1:24

Durch pulverdiffraktometrische Untersuchung des Produktes, eine Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis 1:24, kann als Hauptphase das bereits in Kapitel 3.2.3.11 erwähnte und von CALLMER und ANDERSSON beschriebene $\text{Mn}_{13,3}\text{B}_{308,6}$ zugeordnet werden. Als Nebenphase kann durch Rietveld-Anpassung zu einem geringen Anteil von knapp 2 % Mangandiborid MnB_2 identifiziert werden [84].

Einen ähnlichen Verlauf des Seebeck-Koeffizienten wie die Mangan-Bor-Verbindungen mit einem Verhältnis von Mn:B 1:33 zeigt auch $\text{Mn}_{13,3}\text{B}_{308,6}$. Der Seebeck-Koeffizient erhöht sich bei steigender Temperatur bis auf einen Wert von $170 \mu\text{V/K}$ bei 1 050 K (Abb. 3.48 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit ist mit maximal 7000 Sm^{-1} bei 1 050 K deutlich erhöht gegenüber dem Mangan-ärmeren Gemenge (Abb. 3.48 (rechts)).

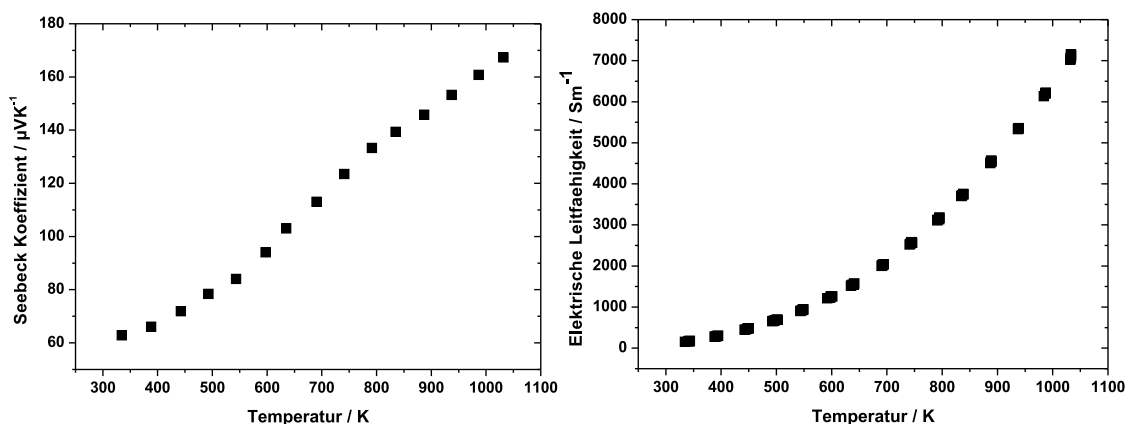


Abbildung 3.48: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von Mn:B 1:24

Sowohl der höhere Seebeck-Koeffizient als auch die gesteigerte elektrische Leitfähigkeit wirken sich positiv auf den Power-Faktor aus, der bei 1 050 K einen Maximalwert von $0,20 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ erreicht (Abb. 3.49).

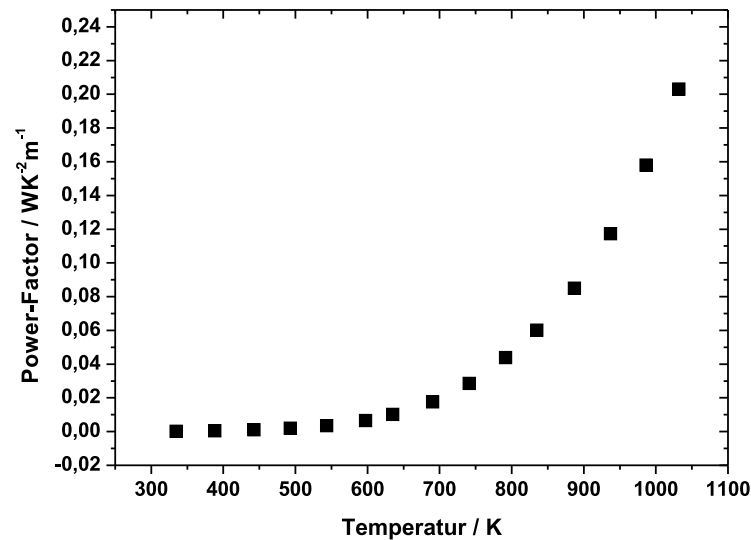


Abbildung 3.49: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von Mn:B 1:24

3.2.3.13 Mangan: Bor - 1:20

Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis 1:20 zeigt das literaturbekannte $\text{Mn}_{13,3}\text{B}_{308,6}$ als Hauptphase (>95 %) [62]. Als Nebenphase kann Mangandiborid mit ca. 5 % identifiziert werden.

Die weitere Erhöhung des Dotierungsgrades auf 5 Atom-% wirkt sich negativ auf den Seebeck-Koeffizienten aus. Dieser steigt nun langsamer von ca. $0 \mu\text{V/K}$ bei 300 K auf nur noch $60 \mu\text{V/K}$ bei 1 000 K an (Abb. 3.50 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die weitere Dotierung und Verunreinigung durch MnB_2 lediglich bei niedrigen Temperaturen erhöht. Nach einem linearen Anstieg erreicht diese aber auch nur knapp $7 000 \text{ Sm}^{-1}$ bei 1 000 K (Abb. 3.50 (rechts)).

Der Power-Faktor spiegelt die drastische Verringerung des Seebeck-Koeffizienten wider und erreicht für 1 000 K nur noch einen Maximalwert von $0,027 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Abb. 3.51).

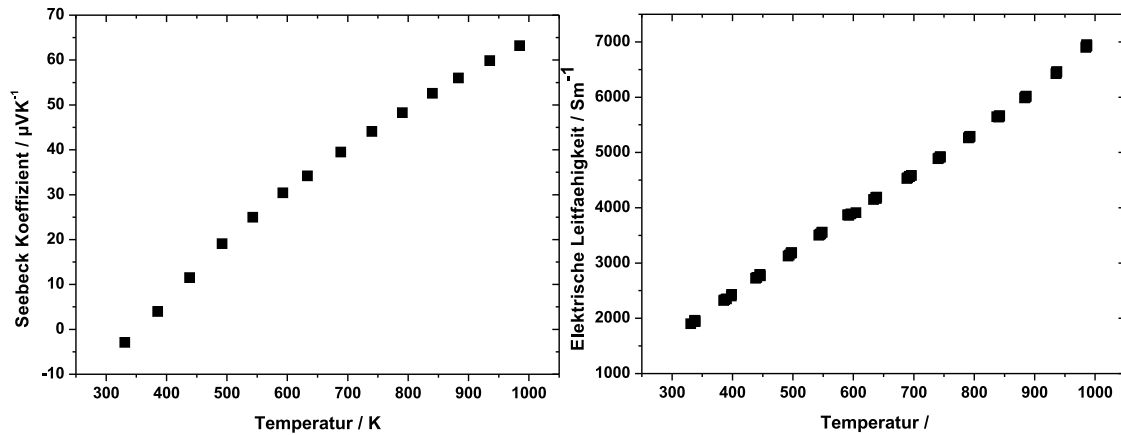


Abbildung 3.50: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des Reaktionsgemenges von Mangan und Bor im Verhältnis 1:20

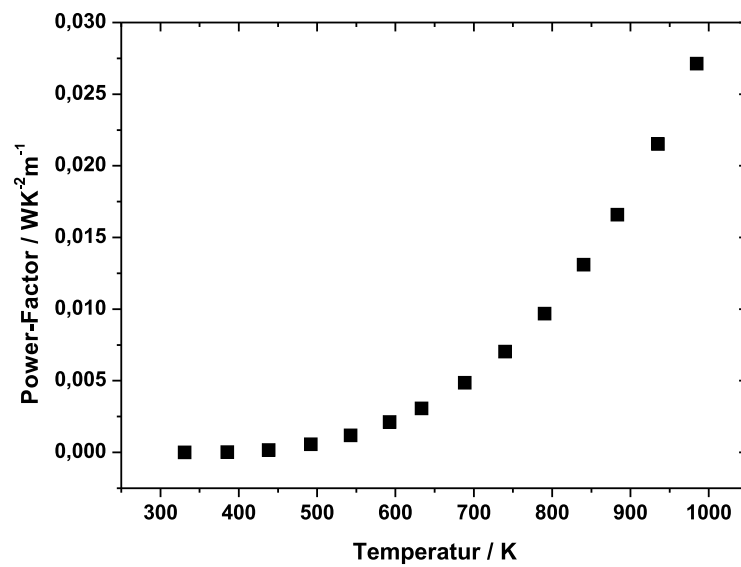


Abbildung 3.51: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von Mangan: Bor im Verhältnis 1:20

3.2.3.14 System Nickel- β -Bor

Noch weit unterhalb des Schmelzpunkts von elementarem Bor bilden sich Verbindungen von Nickel und Bor. Dem Phasendiagramm zufolge (Abb. 3.52) existieren zahlreiche stabile Nickelboride. Darunter finden sich Ni_3B , Ni_2B , o- Ni_4B_3 , m- Ni_4B_3 und NiB [85, 86]. Borreichere Verbindungen außer der Einlagerungsverbindung $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$ sind nicht bekannt. Die Löslichkeit von Nickel in Bor ist gering.

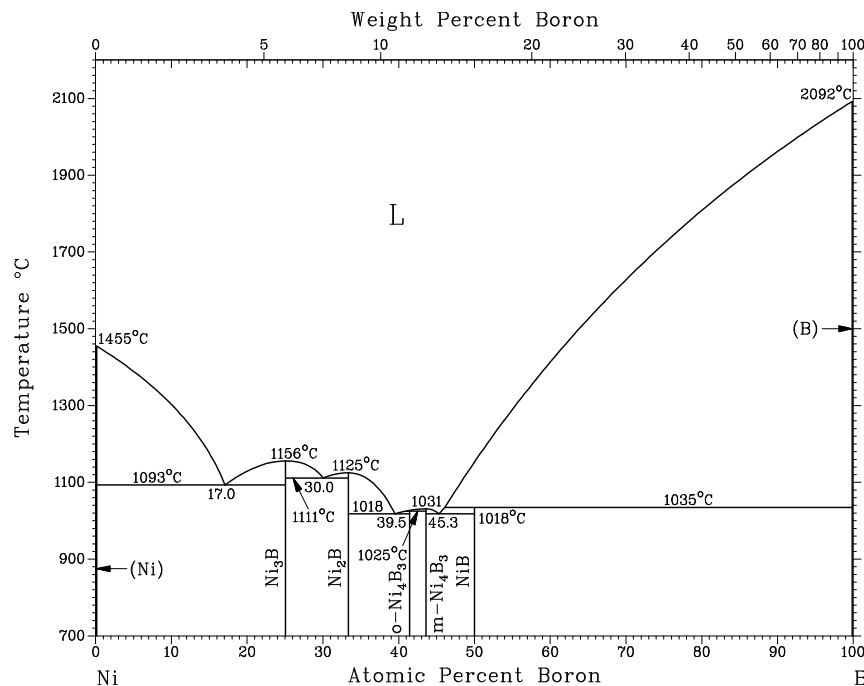


Abbildung 3.52: Phasendiagramm Nickel-Bor [87]

Wie durch Röntgenbeugung am Pulver der borreichen Nickelborid-Probe (Abb. 3.53) zu sehen ist, konnte aus der PDF-Datenbank bekanntes $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$ phasenrein erhalten werden (Tab. 3.12). Als Nebenphase kann Graphit angepasst werden, welches durch die Vorbehandlung für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen oberflächlich auf dem Probenkörper haftet.

Die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften von borreichem Nickelborid nach Umsetzung von β -Bor mit 2 Atom-% Nickel zeigt einen beinahe linearen Verlauf der Seebeck-Koeffizienten, der bei 330 K noch bei $-60 \mu\text{V/K}$ liegt, bei 550 K den Nullpunkt durchläuft und auf $120 \mu\text{V/K}$ bei 950 K ansteigt. Borreiches Nickelborid zeigt also den Übergang eines n-dotierten in einen p-dotierten Halbleiter (Abb. 3.54 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit steigt bei hohen Temperaturen rasch an und

Tabelle 3.12: Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von Nickel: Bor im Verhältnis 1:50

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	10,12
R_{wp}	10,06
R_{p}	7,48
GO F	0,99

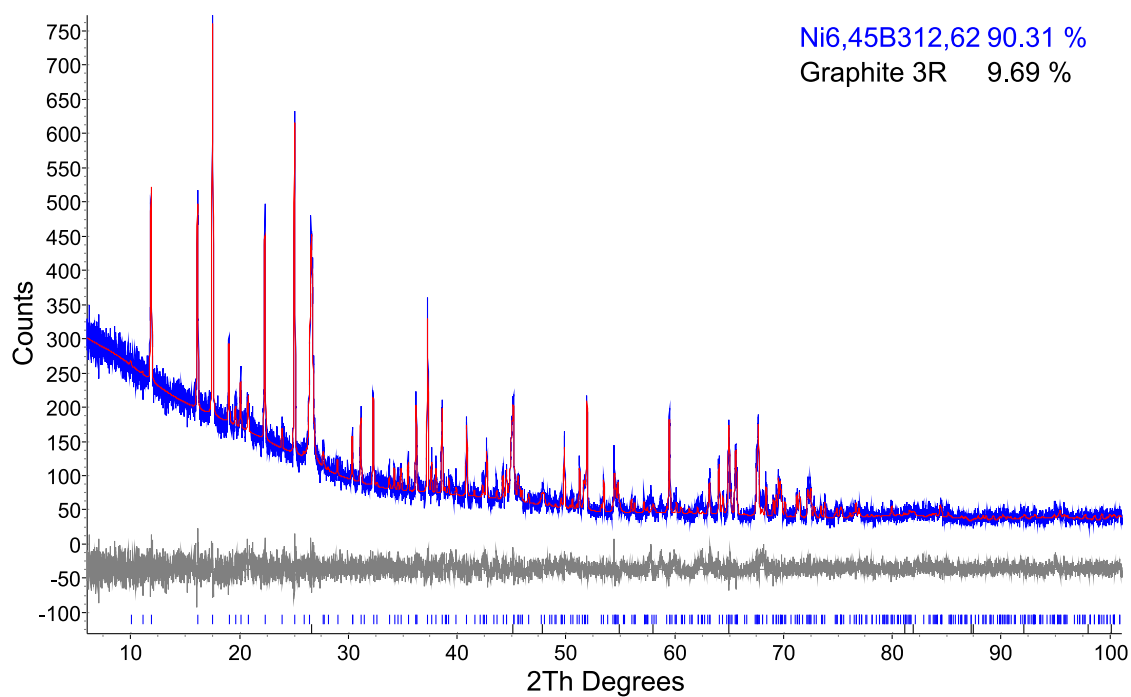


Abbildung 3.53: Röntgenpulverdiffraktogramm von borreichem Nickelborid
 $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$

erreicht einen Maximalwert von über $6\,000\,\text{Sm}^{-1}$ bei $950\,\text{K}$ (Abb. 3.54 (rechts)).

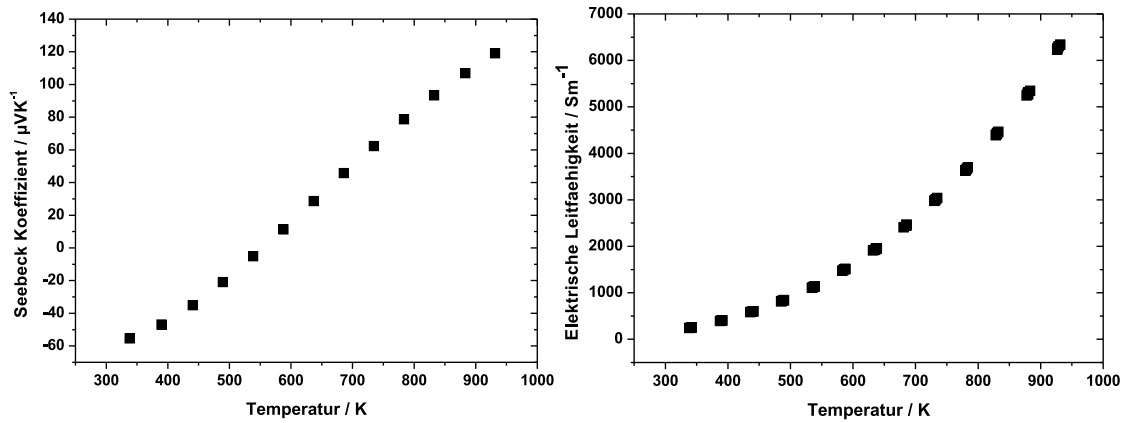


Abbildung 3.54: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$

Der Power-Faktor steigt erst bei hohen Temperaturen nahezu exponentiell an und erreicht einen Wert von $0,08\,\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei $950\,\text{K}$ (Abb. 3.55). Der Übergang von n- zu p-Halbleitung bedingt, dass auch der Power-Faktor bei $550\,\text{K}$ ebenso wie der Seebeck-Koeffizient bei Null liegen.

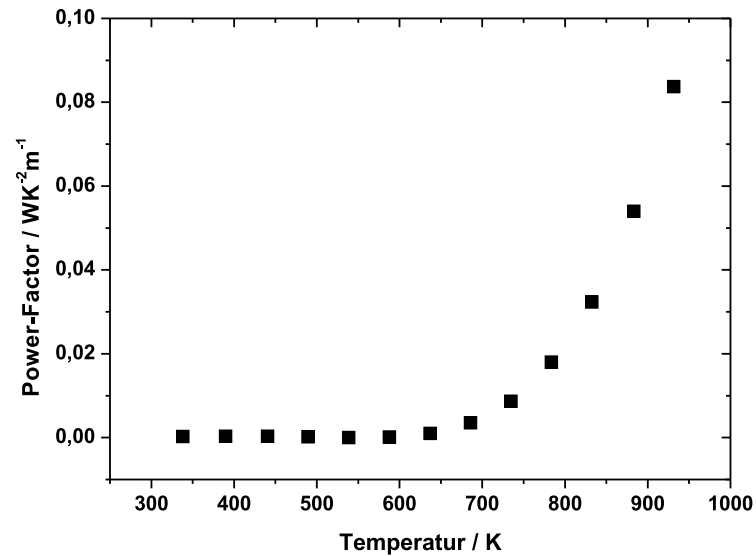


Abbildung 3.55: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$

3.2.3.15 System Kupfer- β -Bor

Im System Kupfer-Bor sind neben Einlagerungsverbindungen von β -Bor keine weiteren Verbindungen bekannt. Unter den Einlagerungsverbindungen wurden früher $\text{Cu}_{7,0}\text{B}_{315,0}$ von MATTES et al. [88], $\text{Cu}_{11,2}\text{B}_{311,8}$ von CALLMER et al. [89] und $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$ von HIGASHI et al. [90] identifiziert [90–92].

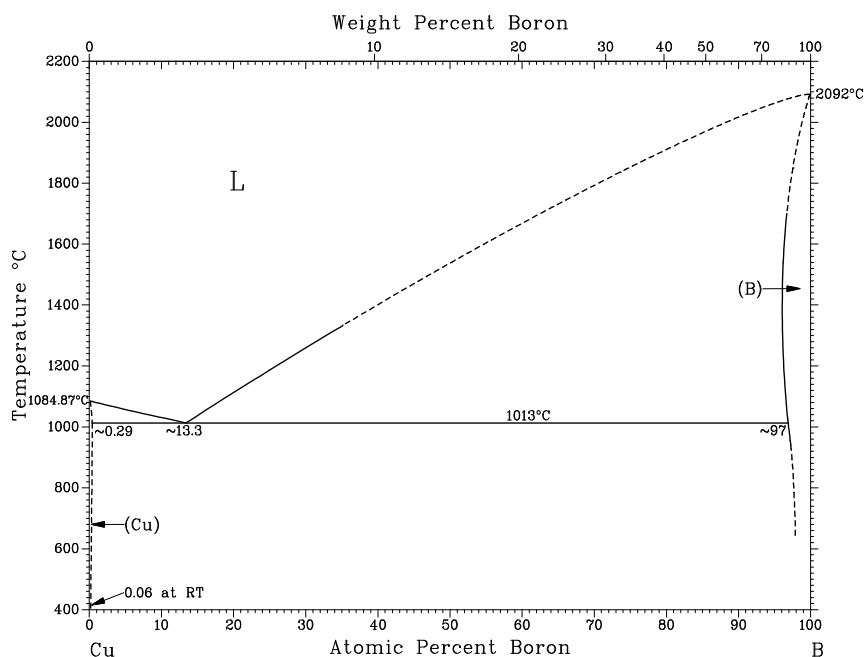


Abbildung 3.56: Phasendiagramm Kupfer-Bor [92]

Das Pulverdiffraktogramm von borreichem Kupferborid lässt sich mittels der Rietveld-Methode und dem Strukturmodell von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$ anpassen (Abb. 3.57). Außer der Nebenphase Graphit, welches oberflächlich an der Probe haftet, sind keine weiteren kristallinen Phasen zu erkennen.

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie erkennt man, dass Kupfer relativ homogen in der Probe verteilt ist (Abb. 3.58). Es sind keine Bereiche mit starker Anhäufung von Kupfer zu erkennen.

Borreiches Kupferborid zeigt bereits bei niedrigen Temperaturen um 500 K einen mit $195 \mu\text{V/K}$ recht hohen Seebeck-Koeffizienten. Dieser steigt weiter auf ein Maximum von etwa $220 \mu\text{V/K}$ bei 750 K an und fällt danach wieder bis 1000 K auf $195 \mu\text{V/K}$ ab (Abb. 3.59 (links)). Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit kann im Temperaturintervall von 500 K bis 900 K als linear angesehen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit erreicht einen Maximalwert von 4500 Sm^{-1} bei

Tabelle 3.13: Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von Kupfer: Bor im Verhältnis 1:25

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	100
R_{exp}	7,04
R_{wp}	8,71
R_{p}	6,70
GOF	1,24

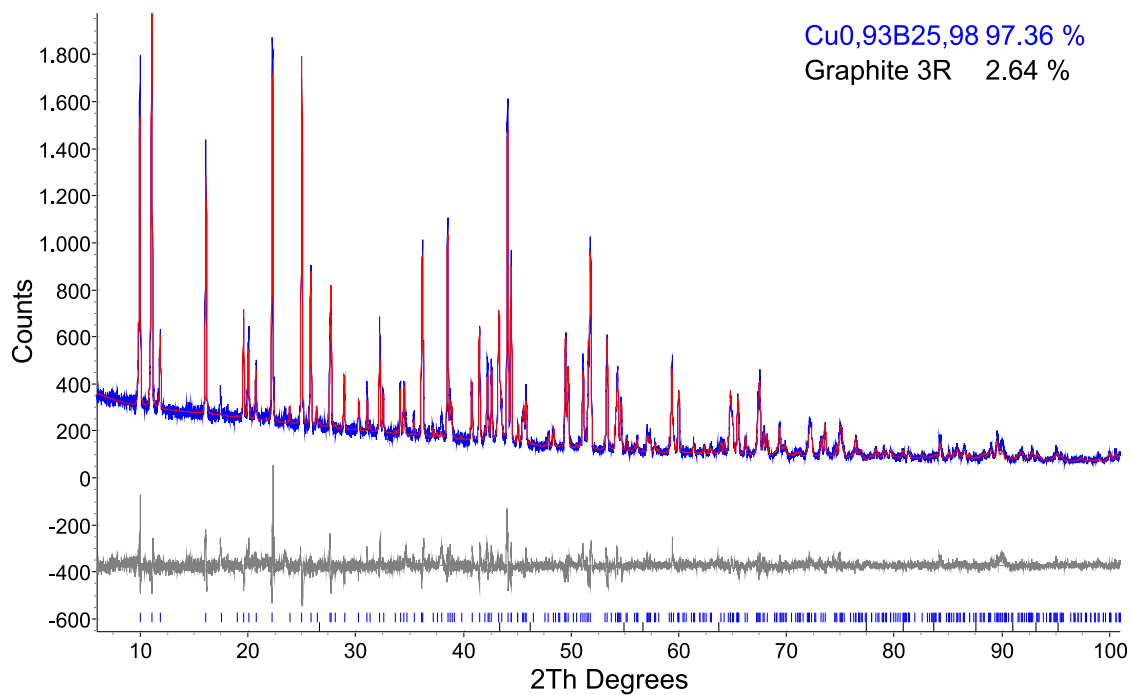


Abbildung 3.57: Röntgenpulverdiffraktogramm von borreichem Kupferborid
 $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$

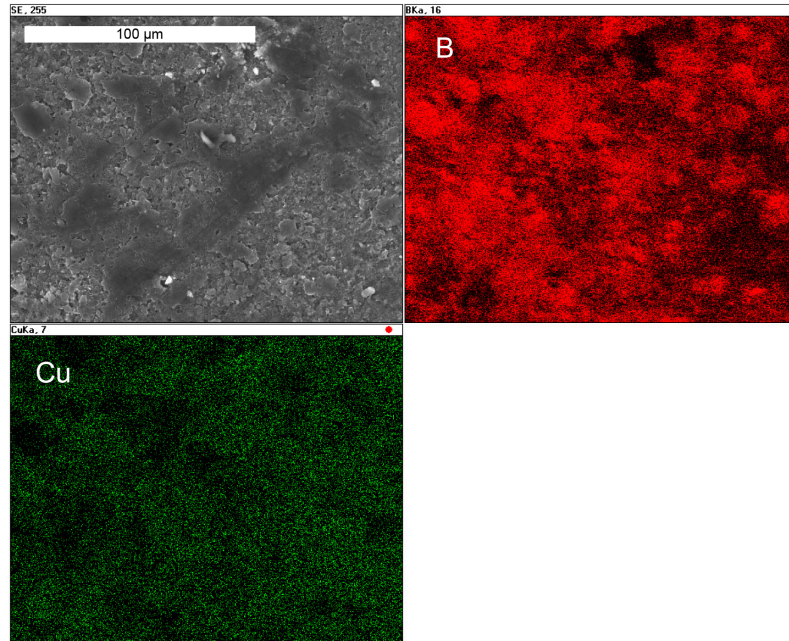


Abbildung 3.58: links oben: REM Abbildung der Probenoberfläche von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$, oben rechts: Elementverteilung von Bor und Kupfer (unten links)

1 000 K (Abb. 3.59 (rechts)).

Trotz der relativ niedrigen elektrischen Leitfähigkeit besitzt borreiches Kupferborid durch den hohen Seebeck-Koeffizienten einen für Einlagerungsverbindungen mit β -Bor-Struktur hohen Power-Faktor. Dieser steigt bis zu einem Wert von $0,17 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 1 000 K an (Abb. 3.60).

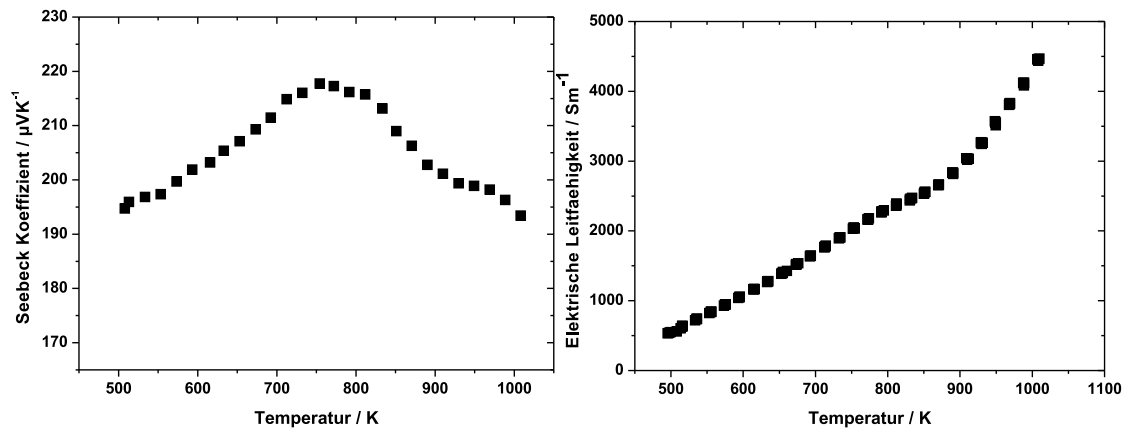


Abbildung 3.59: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$

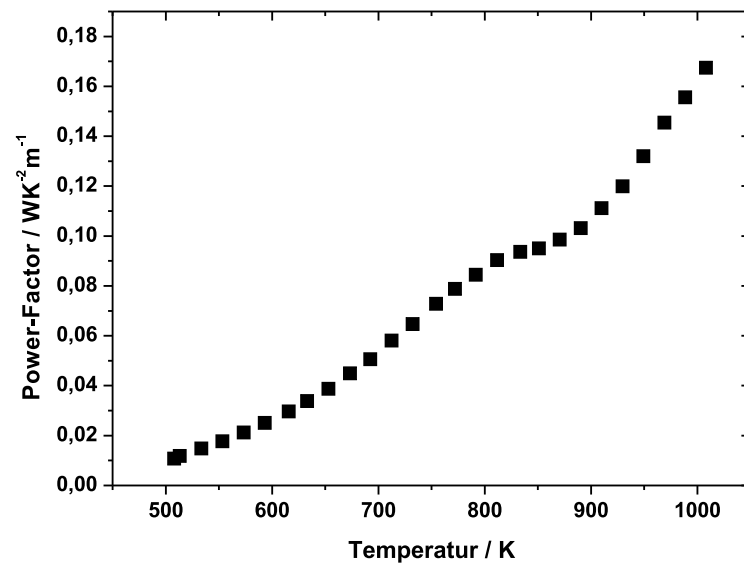


Abbildung 3.60: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$

3.2.4 Schlußfolgerungen bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften der Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor

Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor zeigen eine große Bandbreite an thermoelektrischen Eigenschaften. So verringern sich die Seebeck-Koeffizienten der dotierten Verbindungen gegenüber elementarem β -Bor teilweise drastisch (vgl. Abb. 3.6), dafür nehmen aber nahezu alle mit steigender Temperatur zu (Abb. 3.61 oben). Die elektrischen Leitfähigkeiten können durch Dotierung teilweise drastisch erhöht werden. Die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten wurden für ein Produktgemenge aus Vanadium und Bor im Verhältnis 1:25 gemessen. Mit Sicherheit ist das auf hohe Anteile von Vanadiumdiborid im Produktgemenge zurückzuführen (Abb. 3.61 unten). Klassischerweise zeigt eine β -Bor-Einlagerungsverbindung einen nahezu exponentiellen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Es kann also vermutet werden, dass die gemessenen, linear steigenden Leitfähigkeiten jeweils durch die Diborid-Verunreinigungen bewirkt werden. Dabei müssen die metallreicheren Domänen in entsprechender Größe und Verteilung im Komposit so verknüpft sein, dass sich elektrisch leitfähige Bahnen im Werkstück bilden und die weniger metallreichen und somit hochohmigeren Bereiche keine Rolle spielen.

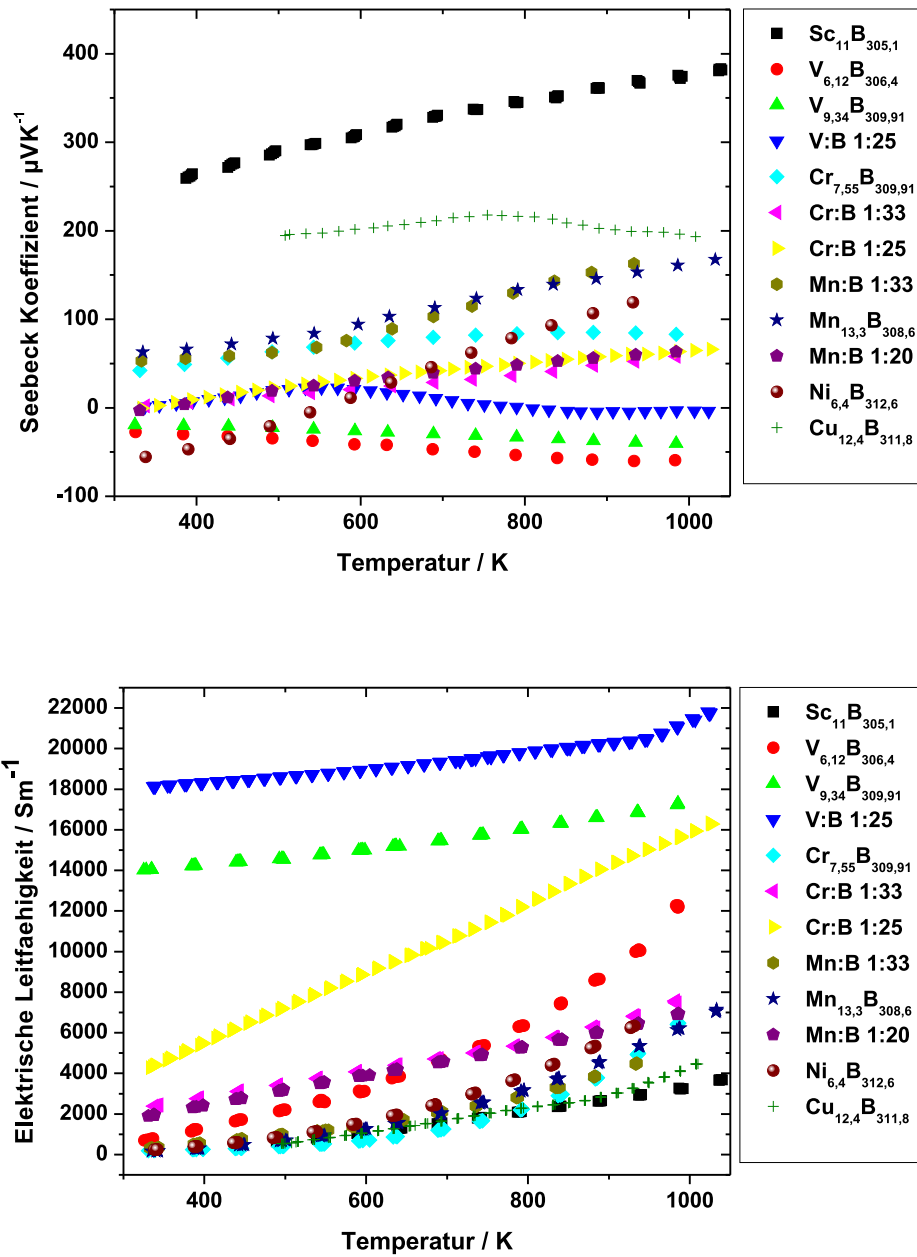


Abbildung 3.61: Vergleich der Seebeck-Koeffizienten (oben) und Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten (unten) der untersuchten Einlagerungsverbindungen von β -Bor zwischen 300 K und 1050 K

Bei der Untersuchung der Eigenschaften fallen einige Produkte besonders auf:

- Zum Einen zeigt die Dotierung mit 3,7 Atom-% Scandium die höchsten und mit Temperaturerhöhung weiter steigende Seebeck-Koeffizienten. Dieses Verhalten ist für einen so hohen Dotierungsgrad ungewöhnlich. Allerdings gibt es nur wenige bekannte Einlagerungsverbindungen, die sich einphasig mit solch hohen Dotierungsgraden darstellen lassen, darunter Scandium, Mangan und Kupfer. Andere Versuche, β -Bor mit hohen Anteilen an Metall zu dotieren, führen häufig zu den entsprechenden Metaldiboriden, die den Seebeck-Koeffizienten drastisch negativ verändern können. Wie zu erwarten besitzt Scandium-dotiertes β -Bor allerdings auch die geringste elektrische Leitfähigkeit aller untersuchten Boride. Der Power-Faktor von Scandium-dotiertem β -Bor ist mit ungefähr $0,5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 1 000 K der höchste der untersuchten Boride (Abb. 3.62).
- Auch eine Mangan-Dotierung zeigt relativ hohe Seebeck-Koeffizienten bei hohen Temperaturen. Dabei scheinen geringe Mengen (ca. 2%) an Mangandiborid keinen negativen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten zu haben, die elektrische Leitfähigkeit wird dadurch geringfügig erhöht. Borreiches Manganborid hat dennoch mit $0,25 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ den zweithöchsten Power-Faktor der untersuchten Boride.
- Kupferborid besitzt einen relativ hohen und im weiten Temperaturbereich nahezu linearen Seebeck-Koeffizienten. Solche Materialien könnten sich als Referenzmaterialien zur Eichung von Seebeck-Messgeräten etablieren. Derzeit gibt es kein halbleitendes Standardmaterial, welches allgemein verwendet wird. Man behilft sich mit metallischen Legierungen wie z.B. Konstantan, die jedoch einen viel geringeren Seebeck-Koeffizienten haben und so zu größeren Abweichungen führen können. Wie für einen solch hohen Seebeck-Koeffizienten zu erwarten, ist die elektrische Leitfähigkeit von borreichem Kupferborid eher niedrig im Vergleich zu anderen Einlagerungsverbindungen.
- Borreiche Vanadiumboride mit Dotierungsgraden von 2 Atom-% und 3 Atom-% zeigen ein n-halbleitendes Verhalten, was mit niedriger dotierten, literaturbekannten Vanadiumboriden übereinstimmt. Das Besondere dabei ist allerdings, dass bis 1 000 K kein Übergang von n- zu p-Halbleitung zu beobachten ist. Literaturbekannte Dotierungsgrade bis 1 Atom-% zeigten bei 600 K bis 800 K einen solchen Übergang. Somit kann das n-halbleitende Verhalten auch

bei Temperaturen oberhalb von 800 K durch höhere Dotierungsgrade, selbst bei - oder gerade durch - Verunreinigung mit Vanadiumdiborid, beibehalten werden. Diese Verunreinigung bewirkt zugleich eine drastische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

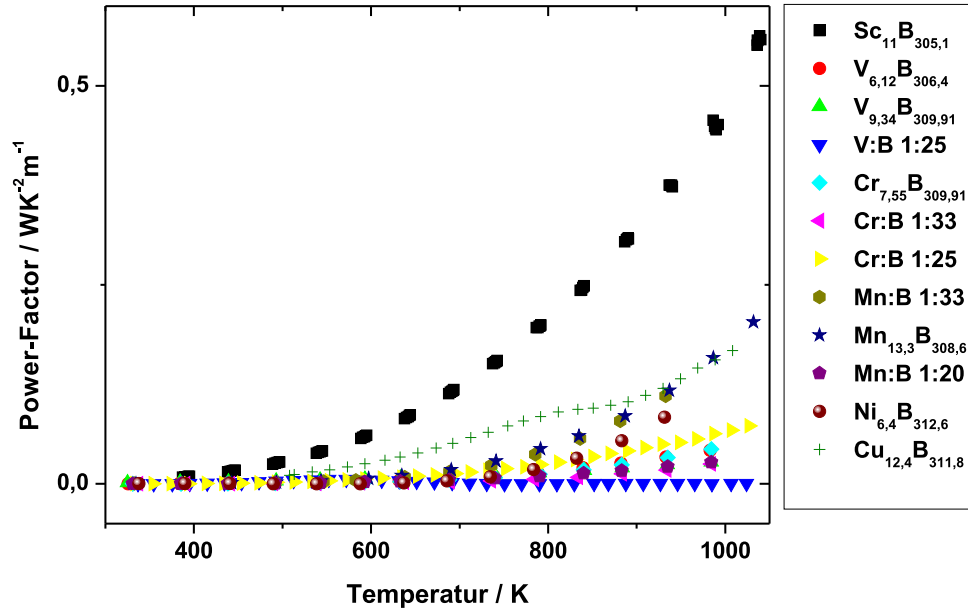


Abbildung 3.62: Vergleich des Power-Faktors der untersuchten Einlagerungsverbindungen von β -Bor zwischen 300 K und 1050 K

Das Problem der gewünschten systematischen Dotierung von β -Bor und der gezielten Einstellung der Eigenschaften ist, wie es sich bereits in früheren Arbeiten andeutete, nicht eindeutig zu lösen [5, 47, 48, 52, 55]. Eine Erschwernis dabei ist die Tatsache, dass die Kristallstruktur von β -Bor mit vielen nur teilbesetzten Bor- und Metallatompositionen die DFT-Berechnung der elektronischen Struktur behindert.

Durch strukturelle Überlegungen lässt sich allerdings - bei den hier untersuchten Boriden - ein Schema erkennen. Es fällt auf, dass die drei Verbindungen mit den höchsten Seebeck-Koeffizienten (Scandium-, Mangan- und Kupferborid) im Gegensatz anderen β -Bor-Einlagerungsverbindungen eine der Metallatomlagen $6c$ (M2) (Vgl. Tab. 3.2) mit z -Atomparameter von $0,23 \text{ \AA}$ zu hohen Anteilen besetzt haben. Dabei ist die zweite $6c$ -Metallatomlage (M4) im Gegensatz zu anderen Boriden geringer oder gar nicht besetzt. In Tabelle 3.14 sind die Atomlagen und Besetzungsfaktoren der untersuchten borreichen Boride angegeben.

Tabelle 3.14: Metall-Atomlagen und Besetzungsfaktoren der untersuchten borreichen Boride [16, 52, 61, 62]

Zusammensetzung	Wyckoff-Lage	Nr.	Besetzungsfaktor
$\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$	$18h$	M1	$\approx 0,31$
	$6c$	M2	$\approx 0,72$
	$18f$	M3	$\approx 0,06$
$\text{V}_{9,34}\text{B}_{309,91}$	$18h$	M1	$\approx 0,05$
	$6c$	M4	$\approx 0,64$
$\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$	$18h$	M1	$\approx 0,18$
	$6c$	M4	$\approx 0,72$
$\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$	$18h$	M1	$\approx 0,090$
	$6c$	M2	$\approx 0,015$
	$18f$	M3	$\approx 0,169$
	$6c$	M4	$\approx 0,931$
$\text{Mn}_{13,3}\text{B}_{308,6}$	$18h$	M1	$\approx 0,43$
	$6c$	M2	$\approx 0,66$
	$6c$	M4	$\approx 0,26$
$\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$	$18h$	M1	$\approx 0,10$
	$6c$	M3	$\approx 0,45$
$\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$	$18h$	M1	$\approx 0,22$
	$6c$	M2	$\approx 0,61$
	$18f$	M3	$\approx 0,12$
	$6c$	M4	$\approx 0,08$

Es lässt sich vermuten, dass die Besetzung der als M2 bezeichneten Metallatomlage sich positiv auf die thermoelektrischen Eigenschaften auswirkt. Die Dotierung dieser Position führt, wie zu erwarten, zu einer (geringen) Erhöhung der elektri-

schen Leitfähigkeit. Dabei wird der Seebeck-Koeffizienten allerdings nicht so stark negativ beeinflusst wie, es bei Metalldotierungen geschieht die einen hohen Dotierungsgrad der M4-Metallatomlage haben. Es würde sich also um eine Entkopplung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten handeln, die sonst sehr eng verknüpft sind.

3.3 Hexaboride

3.3.1 Hexaborid-Strukturtyp

In der Literatur sind bereits viele Hexaboride beschrieben, wie Abbildung 3.63 zu entnehmen ist.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds								

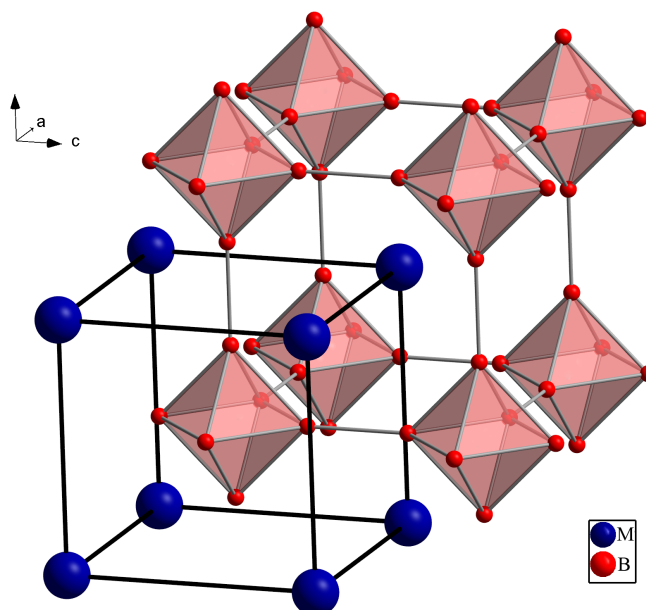
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abbildung 3.63: Elemente, die Literaturangaben zufolge Hexaboride bilden sollen (grau hervorgehoben)

Es gibt allerdings Zweifel an der Existenz, bzw. Zusammensetzung von KB_6 . Einige der Hexaboride werden teilweise als nichtstöchiometrische Verbindungen MB_{6-x} aufgeführt. Hexaboride kristallisieren in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit einer Struktur aus über die Ecken verknüpften Oktaedern (Abb. 3.64) und unterscheiden sich strukturell nur in den Gitterparametern ($a \approx 4\text{\AA}$) bzw. Volumina der Elementarzelle. Typisch sind die daraus resultierenden unterschiedlichen Bor-Bor-Atomabstände. Sie sind innerhalb der Oktaeder größer als die zwischen den Oktaedern.

Tabelle 3.15: Metall- und Boratomlage von binären Hexaboriden

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Element	Besetzung
M1	$1a$	0	0	0	M	1
B1	$6f$	0.5	0.5	≈ 0.2	B	1

Abbildung 3.64: Struktur eines Metall-Hexaborids MB_6

Neben den Vielzahl an bekannten binären Hexaboriden sind auch einige ternäre Hexaboride bekannt. Dies sind hauptsächlich Lanthanoid-Verbindungen, wie der Tabelle 3.16 zu entnehmen ist.

Tabelle 3.16: Literaturbekannte ternäre Hexaboride [93–97]

M_x^1	M_{1-x}^2	$\text{B}_{\approx 6}$
$\text{Na}_{0,77}$	$\text{Th}_{0,23}$	B_6
$\text{Ca}_{0,20}$	$\text{Er}_{0,80}$	B_6
$\text{Ce}_{0,60}$	$\text{La}_{0,40}$	$\text{B}_{5,58}$
$\text{Ce}_{0,32}$	$\text{La}_{0,68}$	$\text{B}_{5,46}$
$\text{Ce}_{0,72}$	$\text{La}_{0,28}$	B_6

3.3.2 Synthese

Die Herstellung der Hexaboride erfolgte aus den Elementen mittels Hochtemperatursynthese. Bei Verwendung von Erdalkalimetallen oder pyrophoren Seltenerdmetallen musste die Einwaage unter Argon im Handschuhkasten erfolgen. Die Elemente wurden entsprechend der in Tabelle 3.17 und Tabelle 3.18 angegebenen Zusammen-

setzungen vermischt, in einen Tantaltiegel (Innendurchmesser 9 mm, Länge 50 mm, Wandstärke 0,5 mm) gegeben und im Hochfrequenzofen bei 2100 K fünf Stunden erhitzt. Das so erhaltene, gesinterte Produkt wurde in der Kugelmühle fünfzehn Minuten bei 18 Hz vermahlen, wodurch ein feines, schwarzes Pulver erhalten wurde, das in einen Bornitridtiegel (Durchmesser 8,5 mm, Länge 50 mm, Innenbohrung 4,5 mm und 35 mm Tiefe) gepresst und in einem Tantaltiegel nochmals für einige Stunden bei über 2300 K im Hochfrequenzofen gesintert wurde.

Tabelle 3.17: Einwaagen und Zusammensetzungen von ternärem Hexaborid $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

Verhältnis [Atom-%] Ca : Ba : B	x	Einwaage Ca [mg]	Einwaage Ba [mg]	Einwaage B [mg]
1 : 0 : 6	1,00	382	0	618
3 : 1 : 24	0,75	233	266	502
1 : 1 : 12	0,50	131	447	422
1 : 3 : 24	0,25	56	579	365
0 : 1 : 6	0,00	0	679	321

Tabelle 3.18: Einwaagen und Zusammensetzungen der Seltenerd-Hexaboriden REB_6

Element	Verhältnis M:B [Atom-%] M : B	Einwaage M [mg]	Einwaage B [mg]
Gd	1:6	708	292
Er	1:6	720	279
Tm	1:6	723	277

3.3.3 Charakterisierung und Analyse der thermoelektrischen Eigenschaften

3.3.3.1 Ternäres Calcium-Barium Hexaborid $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

Das System $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ bietet über die gesamte Phasenbreite x zugängliche ternäre Hexaboride. In der Literatur sind ternäre $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ Verbindungen und ihre thermoelektrischen Eigenschaften nur für den Bereich $x = 0 - 0.1$ beschrieben. Es ist daher interessant, den gesamten Phasenbereich zu untersuchen und die thermoelektrischen Eigenschaften zu bestimmen [56]. Neben der Klärung der Einphasigkeit mit-

tels Pulverdiffraktometrie kann im Falle von ternärem $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ die Bestimmung der Gitterparameter direkt Aufschluß über die Zusammensetzung des Produktes liefern. Es konnte gezeigt werden, dass das System $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ der VEGARD'schen Regel folgt [98]. Abbildung 3.65 zeigt die lineare Korrelation der durch Einkristallbeugung erhaltenen Gitterparameter gegen die, mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie erhaltenen, Zusammensetzungen der verschiedenen Kristalle [12, 98]. Als Referenz sind die Gitterparameter von CaB_6 [99] ($a = 4,1525(2) \text{ \AA}$) und von BaB_6 [100] ($a = 4,2615(7) \text{ \AA}$) aufgetragen.

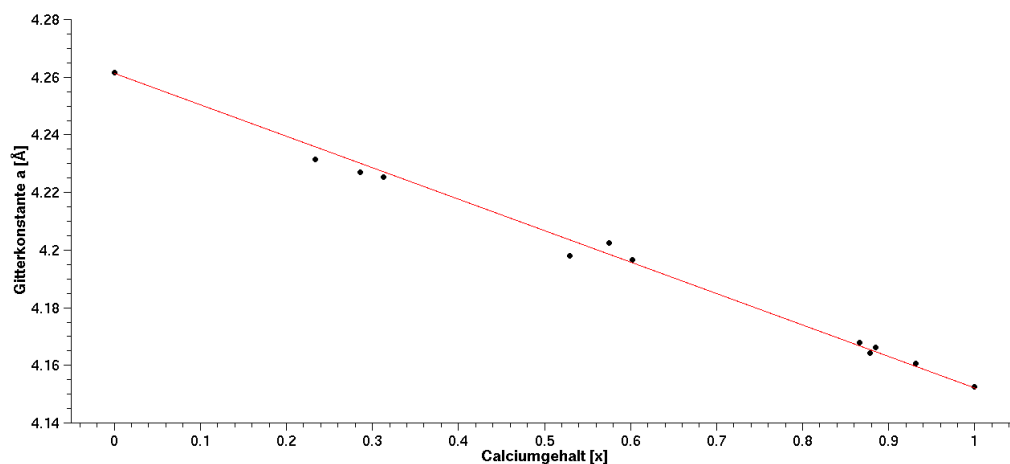


Abbildung 3.65: Auftragung der Gitterparameter a gegen die Zusammensetzung x für $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

In den Abbildungen 3.66 - 3.70 sind die Anpassungen der Pulverdiffraktogramme und in der Tabellen 3.19 die Strukturdaten und Gütewerte gezeigt. Tabelle 3.22 zeigt die Zusammensetzungen, ermittelt über die Gitterparameter a und die Zusammensetzungen die nach Freigabe der Besetzungsfaktoren abgeleitet wurden. Da Calcium- und Bariumatome eine Atomposition gemeinsam teilbesetzen, wurden ihre Besetzungsfaktoren gekoppelt verfeinert.

Tabelle 3.19: Meßparameter der ternären Calcium-/Bariumhexaboride

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Max. 2θ [°]	85

Tabelle 3.20: Gitterparameter und Gütewerte der Rietveld-Anpassungen von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

Phase $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	(Nr. 1)	(Nr. 2)	(Nr. 3)	(Nr. 4)	(Nr. 5)
a / Å	4,15321(4)	4,17946(1)	4,20594(1)	4,23014(2)	4,26949(2)
R_{exp}	6,64	6,75	6,75	6,81	7,01
R_{wp}	6,56	6,59	6,60	7,05	8,02
R_{p}	4,86	5,02	5,01	5,36	5,89
GOF	0,99	0,98	0,98	1,04	1,14

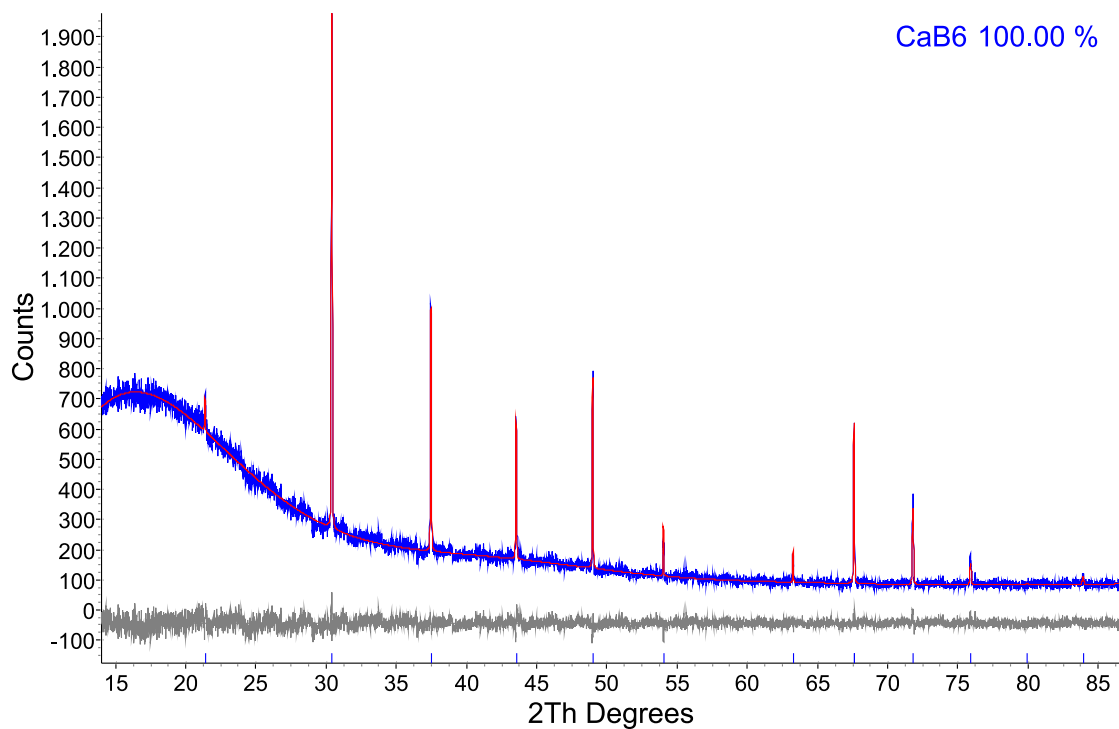
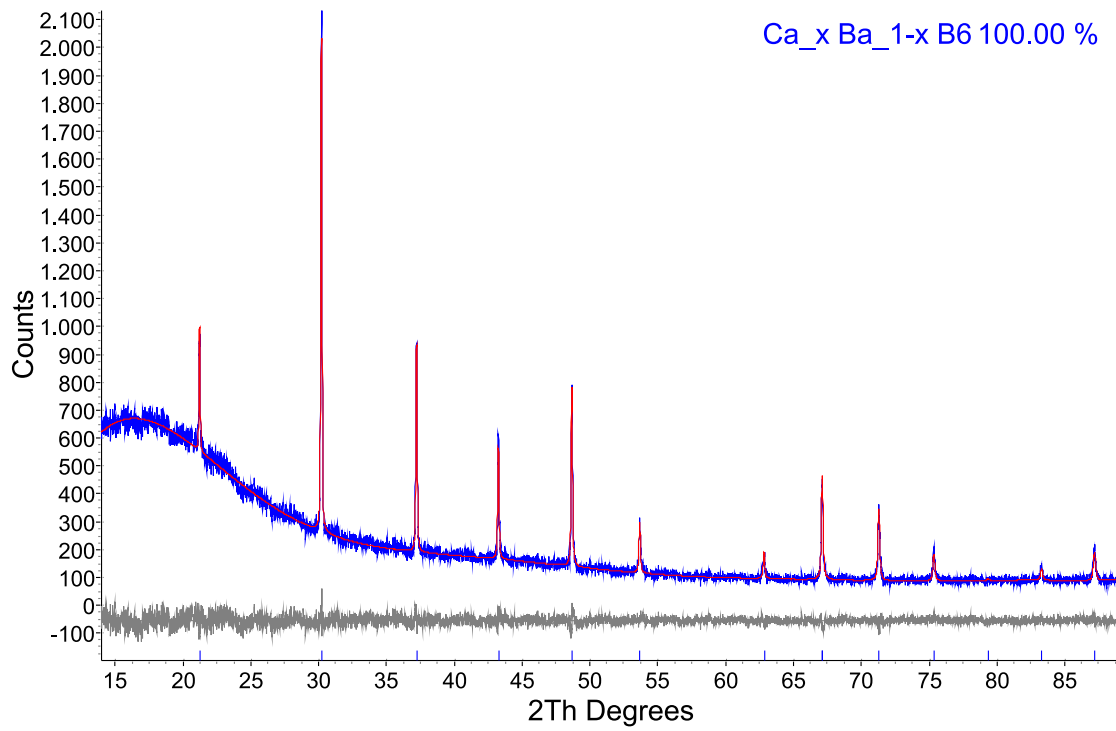
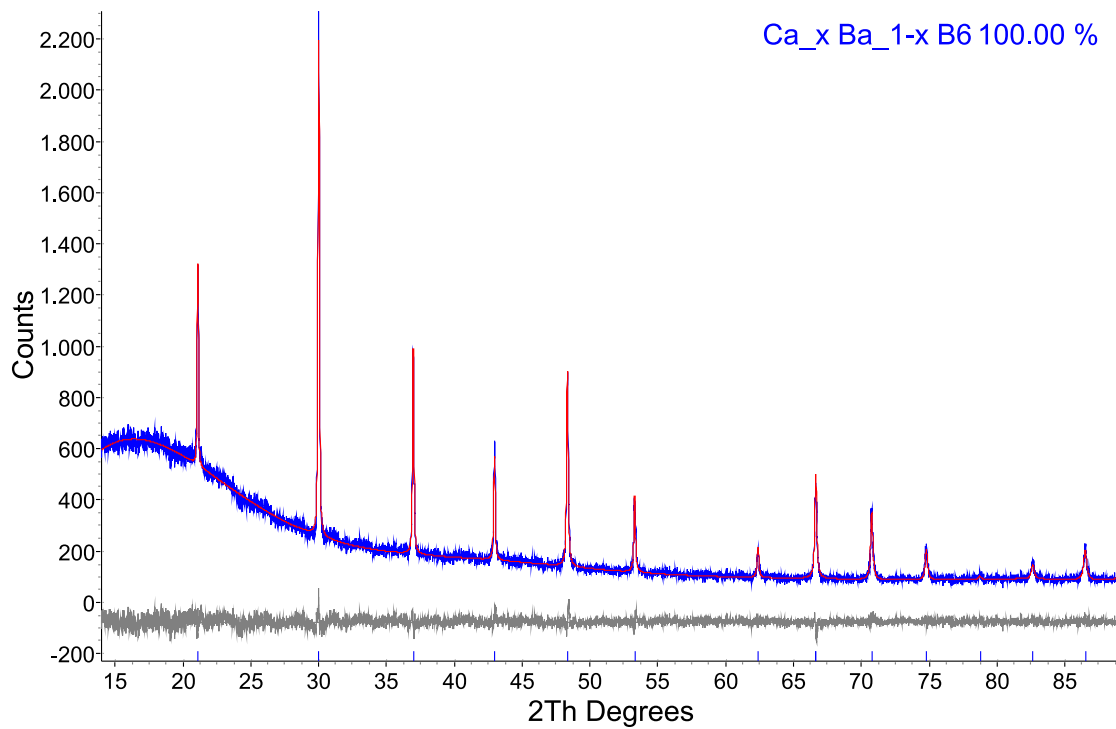
Abbildung 3.66: Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_6 (Nr. 1)

Tabelle 3.21: Strukturverfeinerungsparameter der untersuchten Calcium-/Bariumhexaboride

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Bes.	B_{eq}
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 1)						
B1	$6f$	0,50000	0,50000	0,20245(6)	1	0,965(4)
Ca1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	1	1,347(1)
Ba1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0	1
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 2)						
B1	$6f$	0,50000	0,50000	0,20206(3)	1	1,206(2)
Ca1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0,7562(5)	3,623(1)
Ba1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0,2438(3)	1,366(2)
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 3)						
B1	$6f$	0,50000	0,50000	0,20172(8)	1	1,115(3)
Ca1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0,5255(1)	3,441(1)
Ba1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0,4745(3)	0,7207(1)
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 4)						
B1	$6f$	0,50000	0,50000	0,20004(2)	1	0,8846(1)
Ca1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0,3657(4)	1,5042(1)
Ba1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0,6343(4)	1,8953(1)
$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 4)						
B1	$6f$	0,50000	0,50000	0,2138(4)	1	1,3146(1)
Ca1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	0	1
Ba1	$1a$	0,00000	0,00000	0,00000	1	1,3112(1)

Abbildung 3.67: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 2)Abbildung 3.68: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 3)

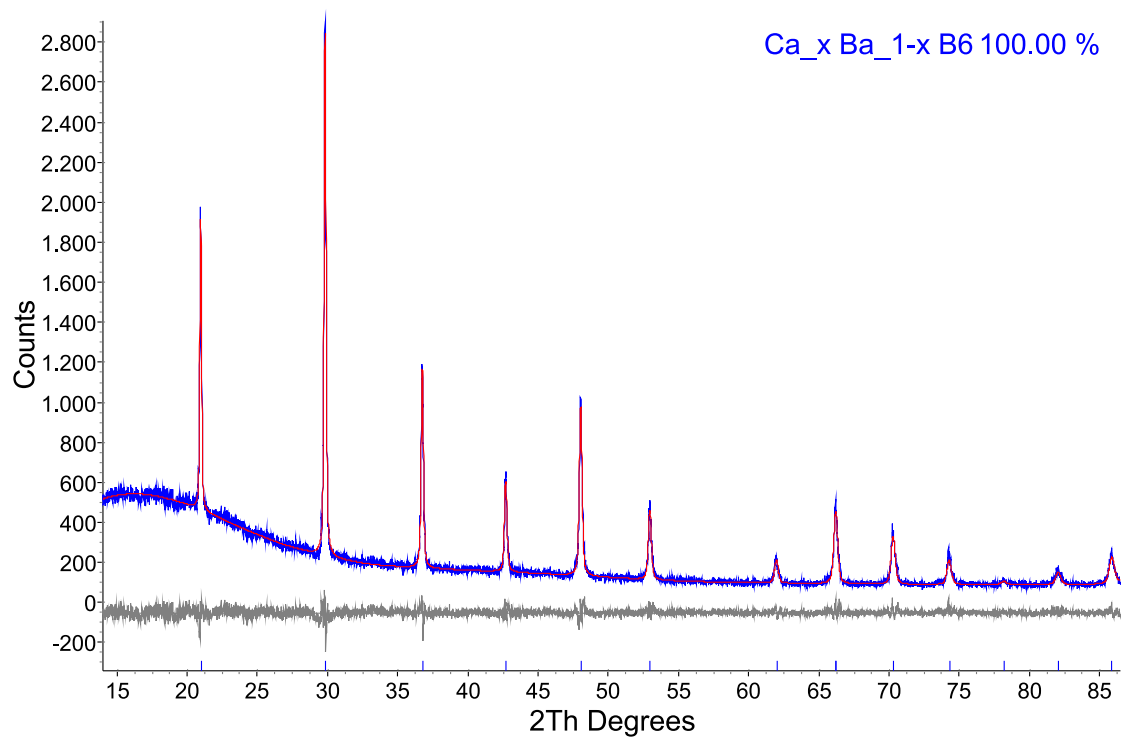


Abbildung 3.69: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 4)

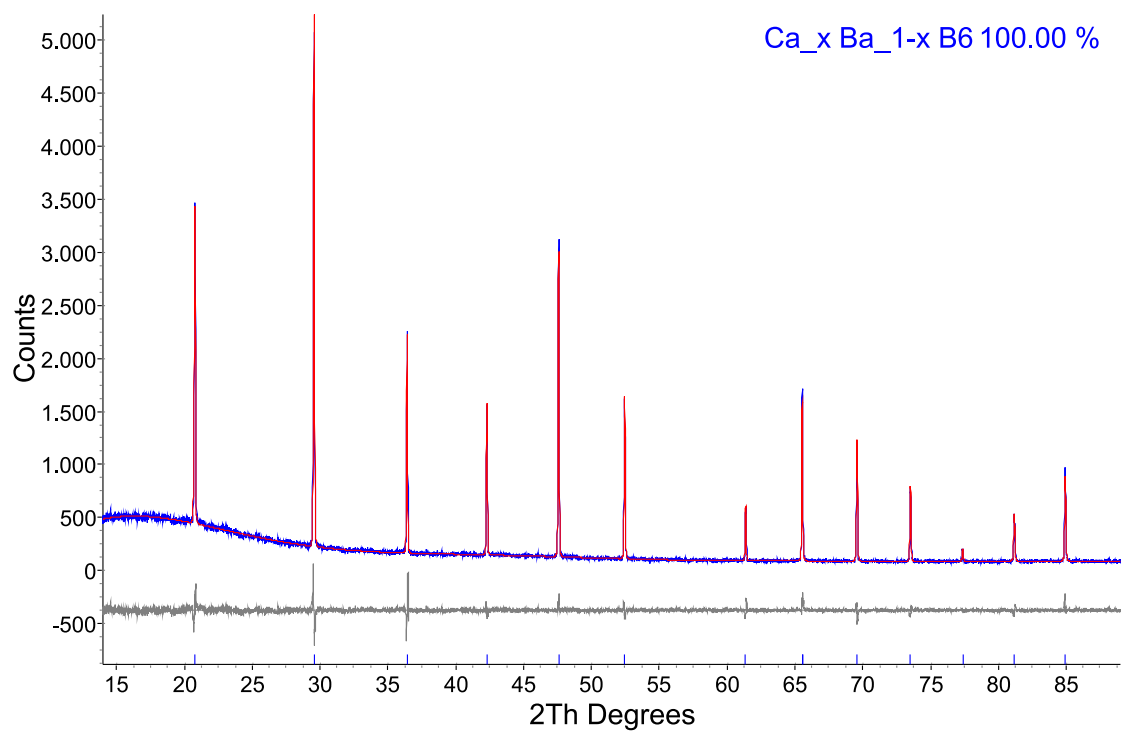


Abbildung 3.70: Röntgenpulverdiffraktogramm von BaB_6 (Nr. 5)

Alle Diffraktogramme konnten mit zufriedenstellenden Gütewerten angepasst

Tabelle 3.22: Gitterparameter und Zusammensetzung x von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

Nr.	Gitterparameter a	x mittels a	x mittels Rietv.
1	4,15261(6)	$x = 1$	$x = 1$
2	4,17947(6)	$x = 0,7486(3)$	$x = 0,7562(5)$
3	4,20594(2)	$x = 0,5121(2)$	$x = 0,5255(1)$
4	4,23014(4)	$x = 0,3384(1)$	$x = 0,3657(4)$
5	4,26249(7)	$x = 0$	$x = 0$

werden. Alle Proben erwiesen sich als einphasig. Die Reflexe von Probe Nr. 4 hingegen sind allesamt verbreit, was auf eine Phasenbreite in der erhaltenen Probe hindeutet. Die Übereinstimmung der ermittelten Zusammensetzungen, sowohl durch direkte Rietveldverfeinerung als auch über die Abweichung des ermittelten Gitterparameters a von reinem CaB_6 , ist sehr gut. Auffällig sind die erhaltenen z -Parameter der Boratomlage in den untersuchten ternären Hexaboriden. Diese sind mit 0,20004 bis 0,20206 geringer als die von binärem Calciumhexaborid mit 0,20245 und Bariumhexaborid mit 0,2138.

Ternäres Calcium-Barium-Hexaborid $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ mit einer Zusammensetzung von $x \approx 0,5$ wurde einer pulverdiffraktometrischer Hochtemperaturmessung unterzogen. Dazu wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen zwischen 50 K und 800 K vermessen. Abbildung 3.71 zeigt die Messungen gestaffelt hintereinander sowohl für den Aufheiz- als auch Abkühlvorgang. Es fallen auf den ersten Blick keine Aufspaltungen von Reflexe, oder das Auftreten oder der Wegfall bestehender Reflexe auf. Die Intensitäten variieren jedoch leicht.

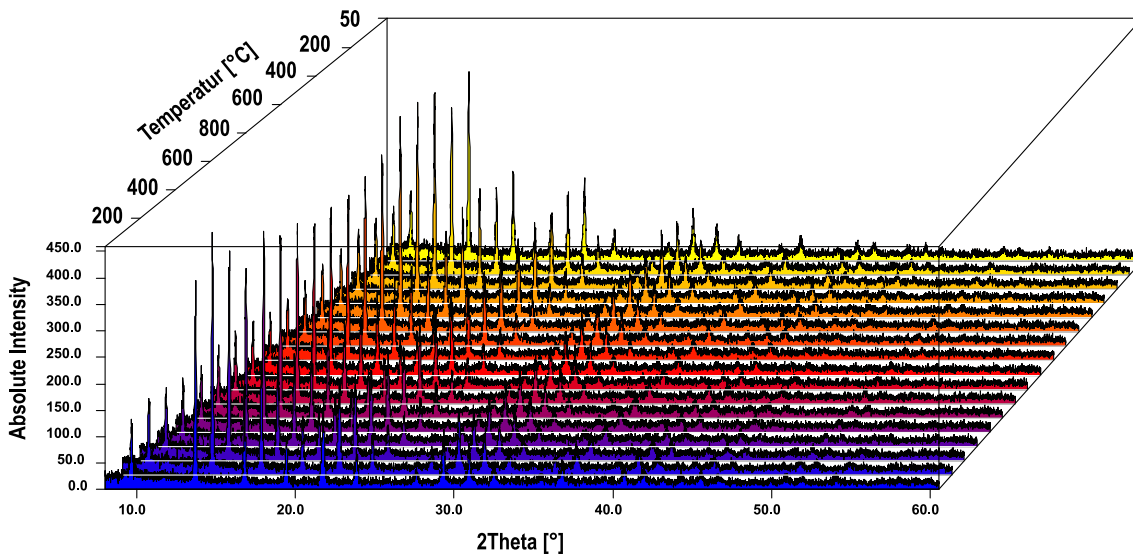


Abbildung 3.71: Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$
(Nr. 3)

Bei einer anderen Betrachtungsweise blickt man von oben auf die gemessenen Pulverdiffraktogramme (Abb. 3.72). Dabei erkennt man die typische Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren Winkeln, besonders im Hochwinkelbereich. Dies ist das Resultat der temperaturbedingten Ausdehnung der Elementarzelle. Weitere Auffälligkeiten sind jedoch auch in dieser Betrachtungsweise nicht sichtbar.

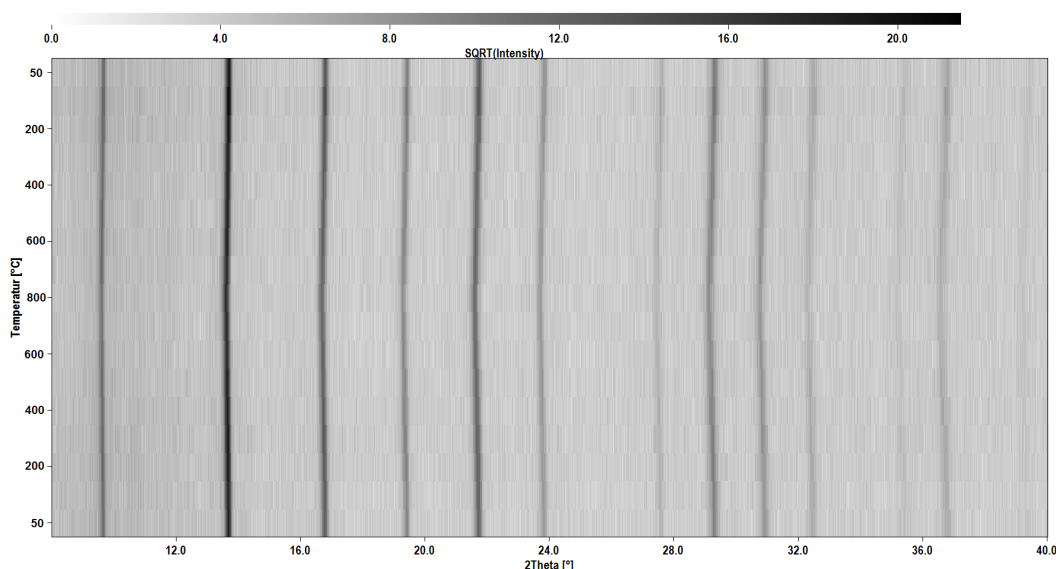


Abbildung 3.72: Guinier-Simulation der Hochtemperatur-Messung von
 $\text{Ca}_{\approx 0,5}\text{Ba}_{\approx 0,5}\text{B}_6$

Mittels Rietveld-Verfeinerung der Struktur lässt sich der z -Parameter der Boratomlage (vgl. Abb. 3.64) verfeinern. Die Temperaturabhängigkeit des z -Parameters ist in Abbildung 3.73 gezeigt. Es lässt sich ein Trend zu größeren Werten bei höheren Temperaturen erkennen. Eine Vergrößerung des z -Parameters wirkt sich strukturell als Verringerung der Bor-Bor-Atomabstände innerhalb der Oktaeder und als Verlängerung der interoktaedrischen Bor-Bor-Atomabstände aus. Dadurch nähern sich die Boratomabstände in der Struktur an, bis im Grenzfall alle Bor-Bor-Bindungslängen gleich sind. Die Erhöhung der Temperatur und dadurch bedingte Vergrößerung der Elementarzelle verändert also den Charakter des Polyedergerüsts.

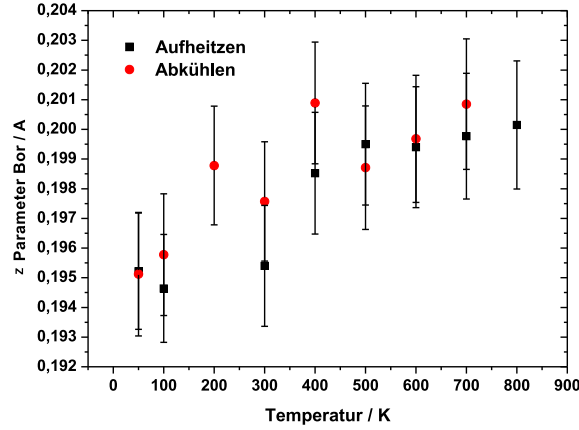


Abbildung 3.73: Mittels Rietveldverfeinerung ermittelter z -Parameter für die Hochtemperaturmessung von $\text{Ca}_{\approx 0,5}\text{Ba}_{\approx 0,5}\text{B}_6$

Ternäres Calcium-Barium Hexaborid $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ zeigt die für Erdalkalimetallhexaboride üblichen, sehr hohen negativen Seebeck-Koeffizienten (Abb. 3.74). Dabei erreicht die Mischung $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$ bei 800 K den höchsten Wert mit $-285 \mu\text{VK}^{-1}$, allerdings fällt dieser mit steigender Temperatur wieder ab. Reines CaB_6 erreicht bei über 1000 K ebenfalls einen sehr hohen Wert von über $-275 \mu\text{VK}^{-1}$, der offensichtlich mit steigender Temperatur noch weiter steigt.

Die niedrigsten Seebeck-Koeffizienten bei hohen Temperaturen besitzt reines BaB_6 (Nr. 5) sowie die bariumreichste Mischung $\text{Ca}_{0,298}\text{Ba}_{0,702}\text{B}_6$. Beide erreichen Seebeck-Koeffizienten um -200 bis $-225 \mu\text{VK}^{-1}$.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der ternären Hexaboride zeigen, dass zumindest bei Temperaturen bis 850 K alle untersuchten Hexaboride metallisches Verhalten zeigen und daher Kaltleiter sind (Abb. 3.75). Die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur zeigen mit $4 \cdot 10^4 \text{Sm}^{-1}$ reines BaB_6 sowie die bariumreichste Verbindung $\text{Ca}_{0,298}\text{Ba}_{0,702}\text{B}_6$. Die Hexaboride mit der niedrigsten elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur mit Werten um $2 \cdot 10^4 \text{Sm}^{-1}$ sind $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$ und binäres Calciumhexaborid.

Auffällig dabei ist, dass das ternäre Hexaborid $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$ ab 850 K eine steigende elektrische Leitfähigkeit aufweist und demnach halbleitendes Verhalten zeigt. Bariumhexaborid weist bei etwa 1000 K ähnliches Verhalten auf, wobei die elektrische Leitfähigkeit im gemessenen Bereich bis 1025 K konstant bleibt und nicht steigt.

Die Power-Faktoren der untersuchten ternären Hexaboride steigen allesamt bis hin zu hohen Temperaturen kontinuierlich an (Abb. 3.76). Bei Raumtempera-

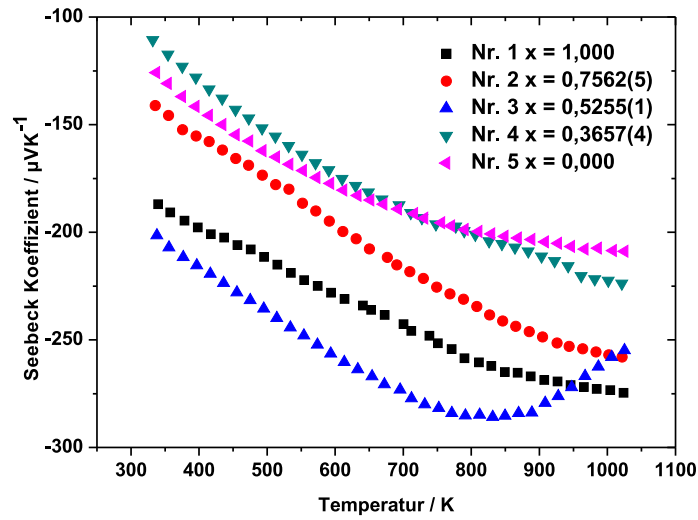


Abbildung 3.74: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

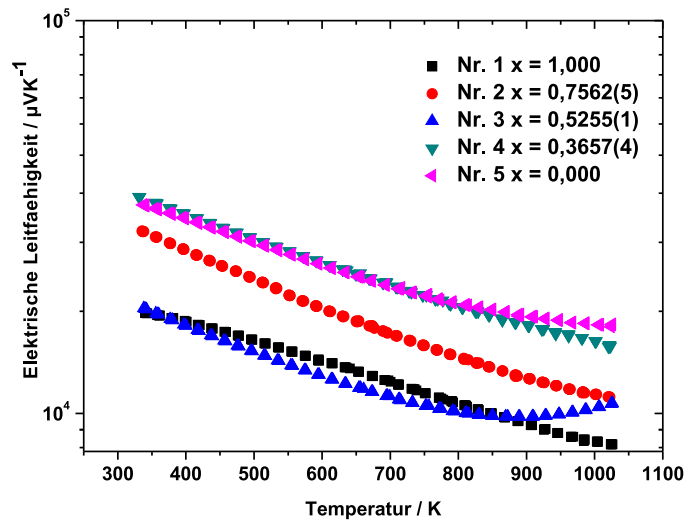


Abbildung 3.75: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

tur zeigen die binären und ternären Verbindungen Werte von 0,15 bis maximal $0,25 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Dabei weist $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$ bis zu einer Temperatur von 850 K mit $0,70 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ den höchsten Wert, während er bei höheren Temperaturen stagniert. Den absolut höchsten Wert des Power-Faktors zeigt $\text{Ca}_{0,298}\text{Ba}_{0,702}\text{B}_6$ bei 1 025 K mit $0,76 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Die Verbindung $\text{Ca}_{\approx 0,756}\text{Ba}_{\approx 0,244}\text{B}_6$ liegt bei 1 025 K nur knapp darunter mit $0,75 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$.

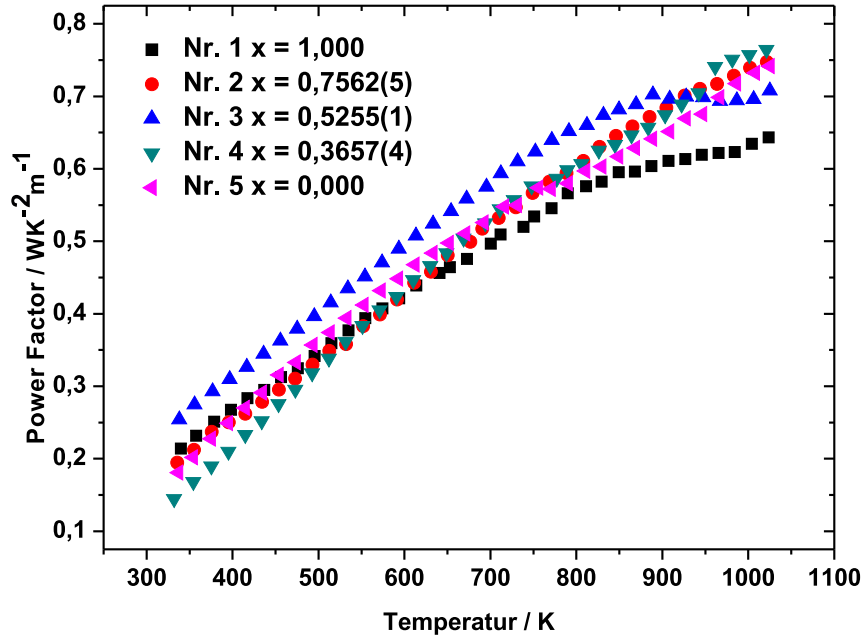


Abbildung 3.76: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$

3.3.3.2 Gadoliniumhexaborid GdB_6

Dem Phasendiagramm von Gadolinium und Bor zufolge sind Gadoliniumdiborid GdB_2 , Digadolinumpentaborid Gd_2B_5 , Gadoliniumtetraborid GdB_4 , Gadoliniumhexaborid GdB_6 , sowie die borreiche kubische Verbindung GdB_{66} bekannt (Abb. 3.77) [101,102]. Da sich neben dem Hexaborid zusätzlich das Diborid und Tetraborid von Gadolinium bilden können, muss die Reaktionsführung sehr genau kontrolliert werden und die gewünschte Phase durch möglichst rasches Abkühlen abgeschreckt werden.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Gadoliniumhexaborid zeigt ein sehr kristallines Produkt (Abb 3.78). Mittels Rietveldverfeinerung konnte verifiziert werden, dass Gadoliniumhexaborid als Hauptphase erhalten wurde. Daneben ist zu einem

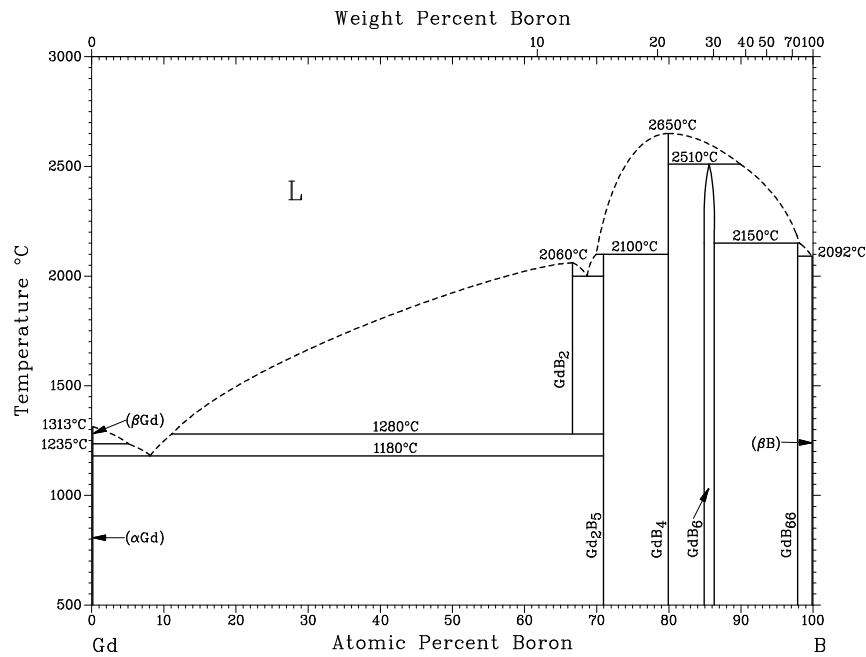


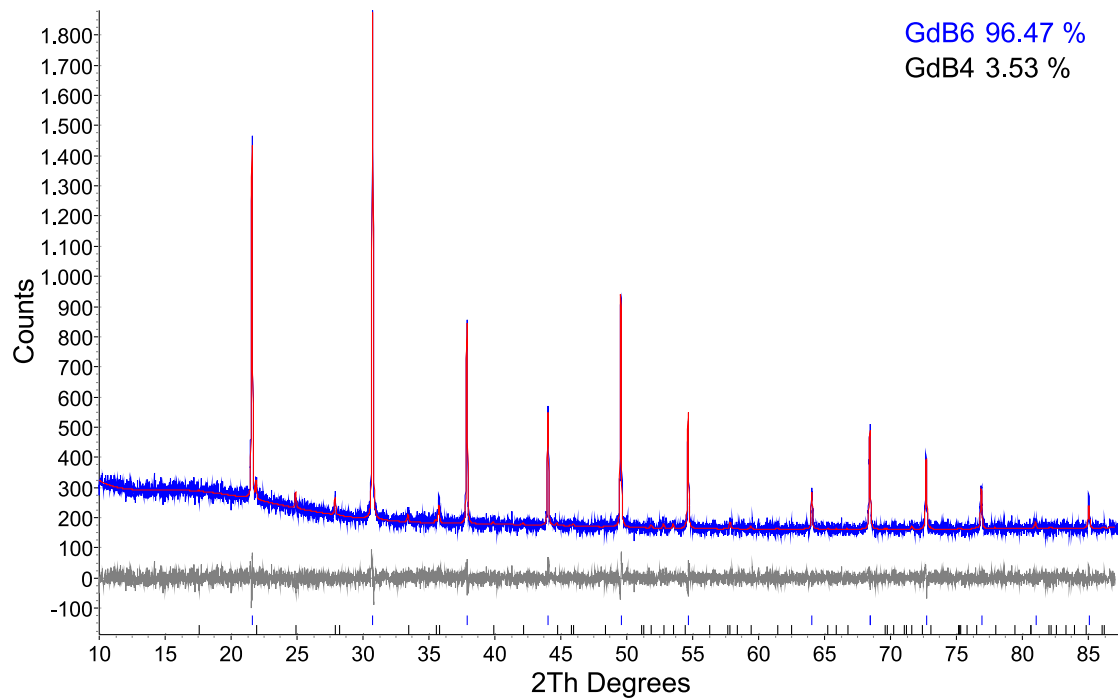
Abbildung 3.77: Phasendiagramm Gadolinium-Bor [103]

sehr geringen Prozentanteil die metallreichere Nebenphase GdB_4 zu erkennen. Weitere kristalline Phasen sind nicht zu sehen. Die Gütwerte der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 3.23 angegeben. Die R-Werte sind niedrig, der Goodness-of-Fit ist mit 0,93 kleiner als 1,00. Entsprechend Gleichung 2.22 ist das theoretische Modell nicht optimal an die Messung angepasst.

Tabelle 3.23: Gütwerte der Strukturanpassung von GdB_6

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	6,97
R_{wp}	6,46
R_{p}	5,12
GOF	0,93

Gadoliniumhexaborid GdB_6 besitzt negative Seebeck-Werte. Diese fallen von $-10 \mu\text{VK}^{-1}$ auf $-40 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 600 K. Ab 700 K steigt der Seebeck-Koeffizient wieder zu kleineren Werten an, bis $-25 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 1025 K erreicht werden (Abb. 3.79

Abbildung 3.78: Röntgenpulverdiffraktogramm von GdB_6

(links)). Gadoliniumhexaborid hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit von knapp $2 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$, der auf ca. $0,7 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ bei 1025 K sinkt (Abb 3.79 (rechts)).

Der Power-Faktor von GdB_6 erreicht bei 650 K mit beinahe $1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ seinen Höhepunkt und sinkt auf $0,5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 1025 K (Abb. 3.80).

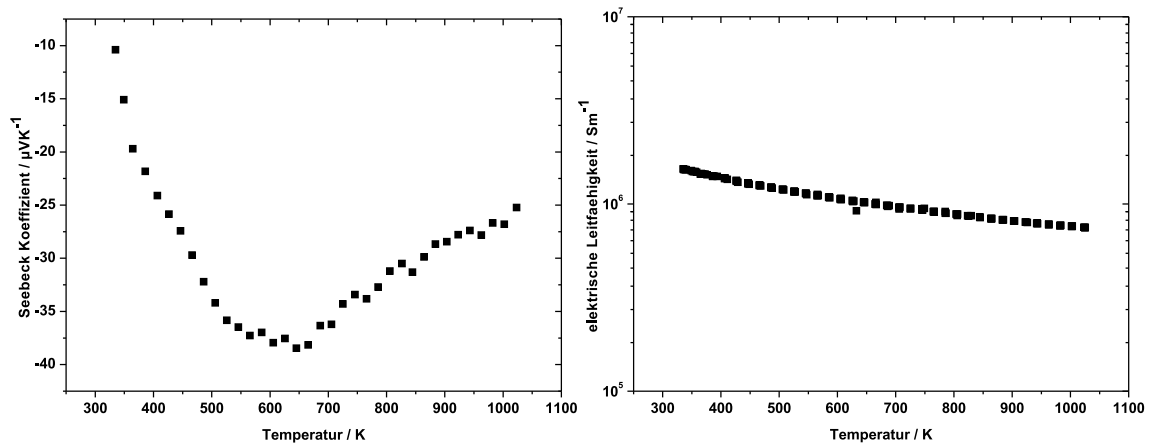


Abbildung 3.79: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von GdB_6

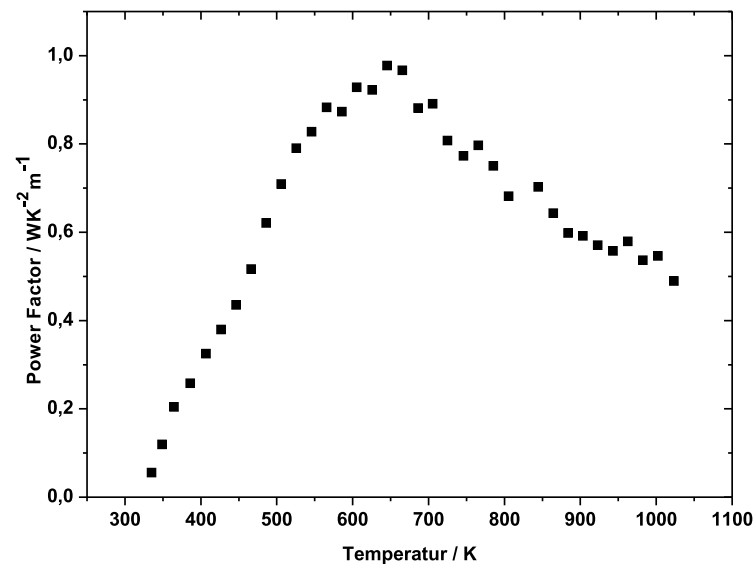


Abbildung 3.80: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von GdB_6

3.3.3.3 Komposit $\text{ErB}_2\text{-ErB}_4\text{-ErB}_{12}$

Dem Phasendiagramm zufolge existiert im System Erbium-Bor kein Erbiumhexaborid ErB_6 , es sind lediglich Erbiumdiborid ErB_2 , Erbiumtetraborid ErB_4 , Erbiumdodecaborid ErB_{12} und ErB_{66} bekannt (Abb. 3.81) [104–106]. In der Literatur findet man widersprüchliche Aussagen zur Existenz von Erbiumhexaborid [107, 108].

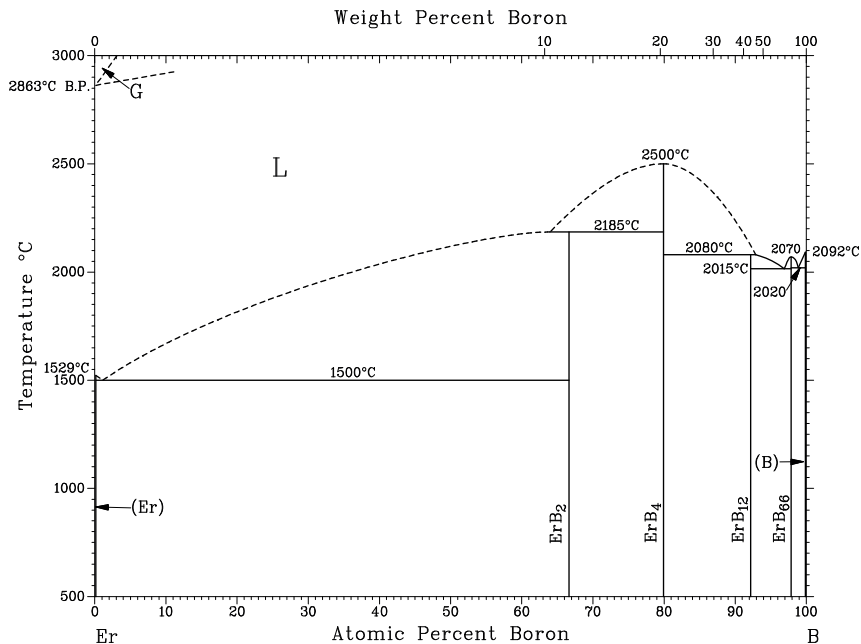


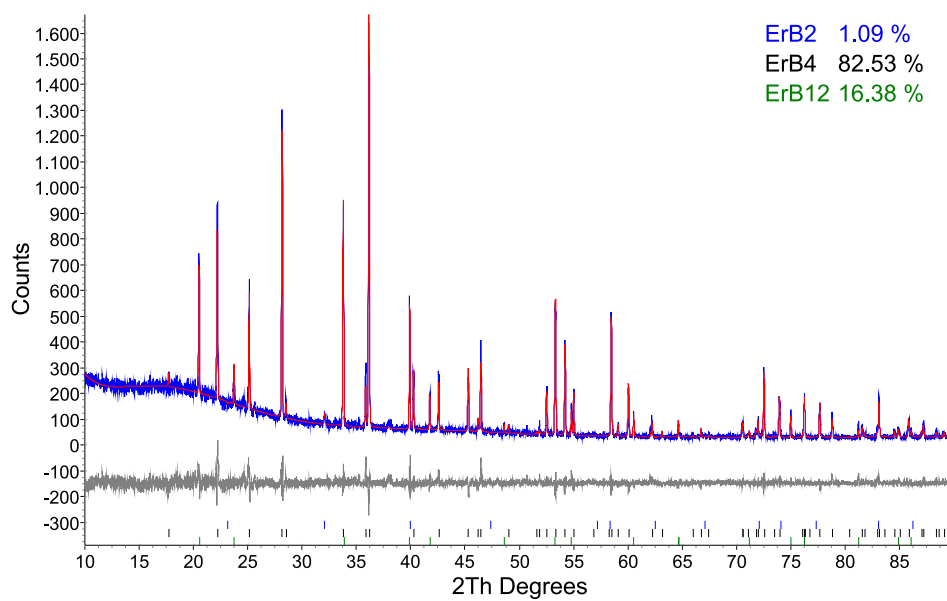
Abbildung 3.81: Phasendiagramm Erbium-Bor [109]

Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung des Reaktionsproduktes eines Gemenges von Erbium und Bor im Verhältnis 1:6 weist auf ein sehr kristallines Produkt hin. Die Rietveldanpassung gelingt unter der Annahme, dass mehrere Erbiumboride vorliegen. Dabei bildet Erbiumtetraborid ErB_4 mit über 80% die Hauptphase, Erbiumdodecaborid ErB_{12} mit 16% die zweite und Erbiumdiborid ErB_2 zu etwa 1% die dritte Phase. Eine weitere Phase bei $24,5; 33,1; 35,2; 38,10^\circ 2\theta$ kann weder Erbium, Bor, Erbiumborid oder deren Oxiden zugeordnet werden. Das erwünschte Hexaborid ErB_6 wird nicht gefunden. Das Gemenge der Erbiumboride ist luftstabil und auch nach einigen Wochen lässt sich pulverdiffraktometrisch keine Veränderung, speziell Oxidation, nachweisen.

Die Gütewerte der Verfeinerung sind in Tabelle 3.24 aufgeführt.

Tabelle 3.24: Güte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms eines Erbiumborid-Gemenges

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	10,14
R_{wp}	11,16
R_{p}	8,27
GOF	1,10

Abbildung 3.82: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie des Produktgemenges zeigt trotz des Vorhandenseins von drei verschiedenen Erbiumborid-Phasen eine erstaunlich homogene Verteilung von Erbium und Bor (Abb. 3.83). Dies spricht für sehr kleine Domänen und gute Vermischung der entstandenen Phasen.

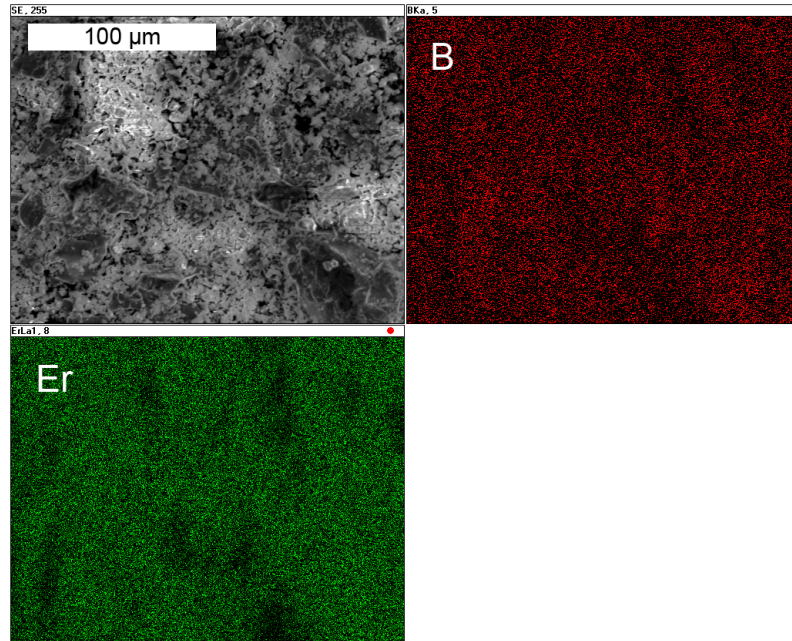


Abbildung 3.83: Oben: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktgemenges der Umsetzung von Erbium und Bor im Verhältnis 1:6 (links) und die Elementverteilung von Bor (rechts) Unten: Elementverteilung von Erbium

Das Produktgemenge aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12} besitzt negative Seebeck-Koeffizienten, die im Temperaturverlauf von 300 K bis 850 K zu negativeren Werten steigen und einen Maximalwert von $-70 \mu\text{VK}^{-1}$ erreichen. Danach fallen sie wieder bis auf $-60 \mu\text{VK}^{-1}$ ab bei 1030 K (Abb. 3.84 (links)). Das Boridgemenge besitzt metallisches Verhalten und die Leitfähigkeit sinkt mit steigender Temperatur kontinuierlich von ca. $4 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ auf $1,5 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ (Abb. 3.84 (rechts)).

Das Reaktionsgemenge besitzt im Temperaturbereich von 700 K bis 950 K Power-Faktoren von über $4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ mit einem Höchstwert von $4,5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 850 K (Abb. 3.85). Bei höheren Temperaturen sinken die Power-Faktoren wegen der sinkenden Seebeck-Koeffizienten wieder.

Die mittels der Laserflash-Methode ermittelte Temperaturleitfähigkeit des Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12} sinkt exponentiell mit steigender Temperatur

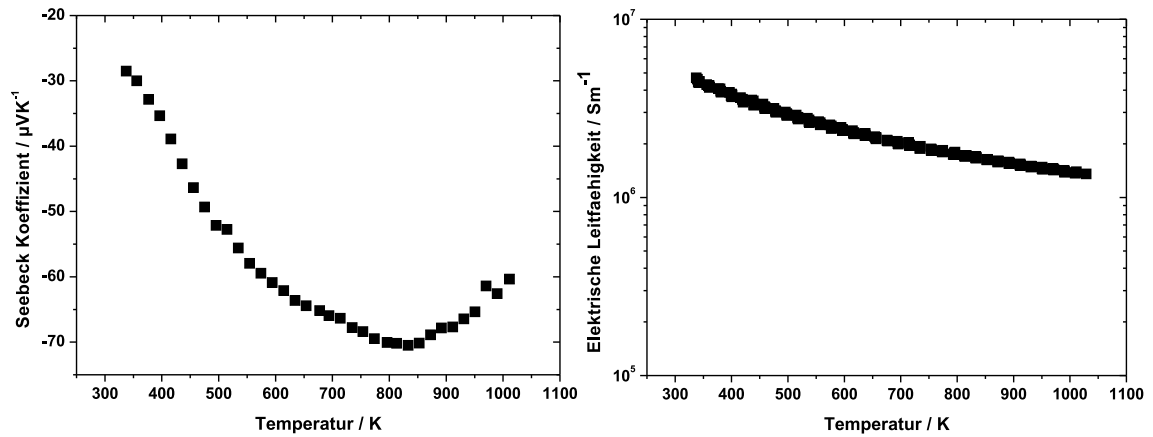


Abbildung 3.84: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) eines Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}

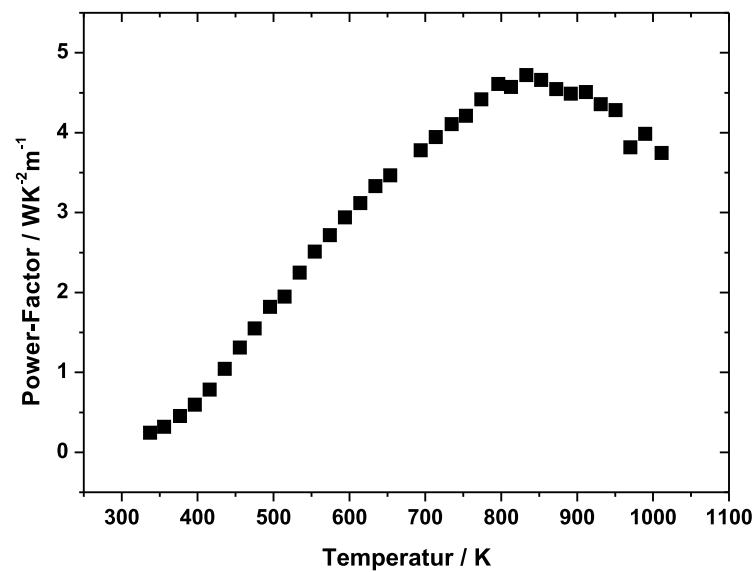


Abbildung 3.85: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors einer Mischung aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}

und läuft bei hohen Temperaturen gegen einen Wert von $0,019 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 3.86 (links)). Unter Berücksichtigung der Dichte des Probenkörpers von ca. $3,8 \text{ g cm}^{-3}$ und der steigenden Wärmekapazität von $0,6 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 300 K auf $1,4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 1050 K, erhält man die in Abbildung 3.86 (rechts) gezeigte Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit.

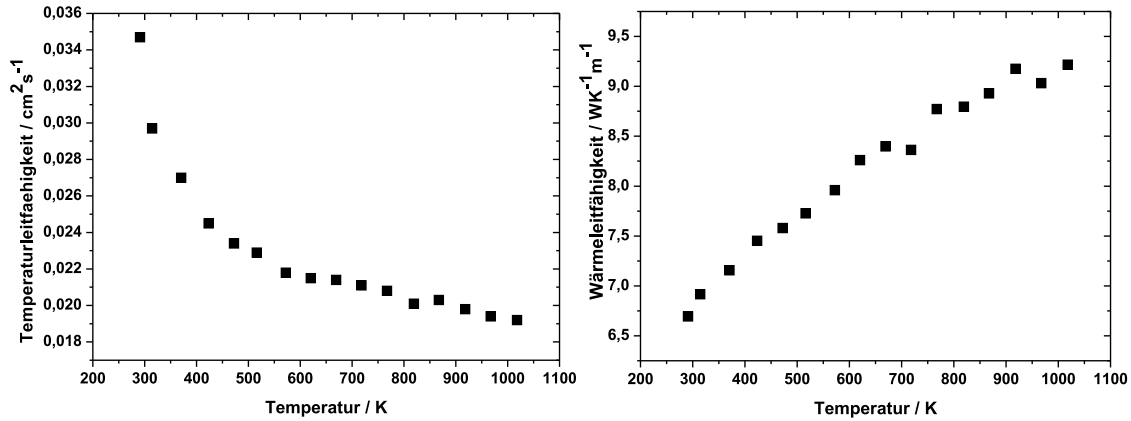


Abbildung 3.86: Temperaturleitfähigkeit (links) und Wärmeleitfähigkeit (rechts) eines Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}

Der ZT-Wert kann somit für das Erbiumborid-Gemenge ermittelt werden (Abb. 3.87). Im Temperaturbereich von 750 K bis 850 K wird ein ZT-Wert von über 0,5 erreicht. Der maximale ZT-Wert beträgt 0,53 bei 830 K.

Da es sich bei dem untersuchten Gemenge um eine sehr homogene Mischung aus drei Erbiumboriden handelt, ist die Untersuchung der Einzelkomponenten als Vergleich von Interesse.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Erbiumdiborid sind erwartungsgemäß nicht gut. Der Seebeck-Koeffizient beträgt bei 800 K maximal $-7 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ (Abb. 3.88 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit ist, wie für ein metallisches Diborid typisch, mit $1 \cdot 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ bis $3 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ im Temperaturbereich von 300 K bis 1050 K sehr hoch (Abb. 3.88 (rechts)).

Erbiumdiborid weist einen sehr niedrigen Power-Faktor von maximal $0,018 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei 800 K (Abb. 3.89).

Erbiumtetraborid besitzt einen noch geringeren Seebeck-Koeffizienten als ErB_2 der zunächst bis 700 K linear ansteigt und dann bis 1050 K bei $-3,8 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ nahezu stagniert (Abb. 3.90 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit sinkt bei 1050 K von $1 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ auf $5 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ (Abb. 3.90 (rechts)).

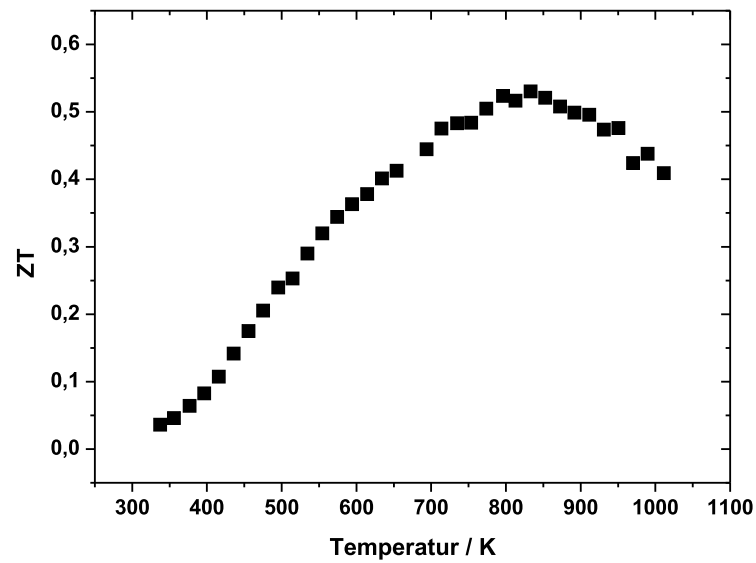


Abbildung 3.87: Temperaturabhängigkeit der ZT-Werte eines Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}

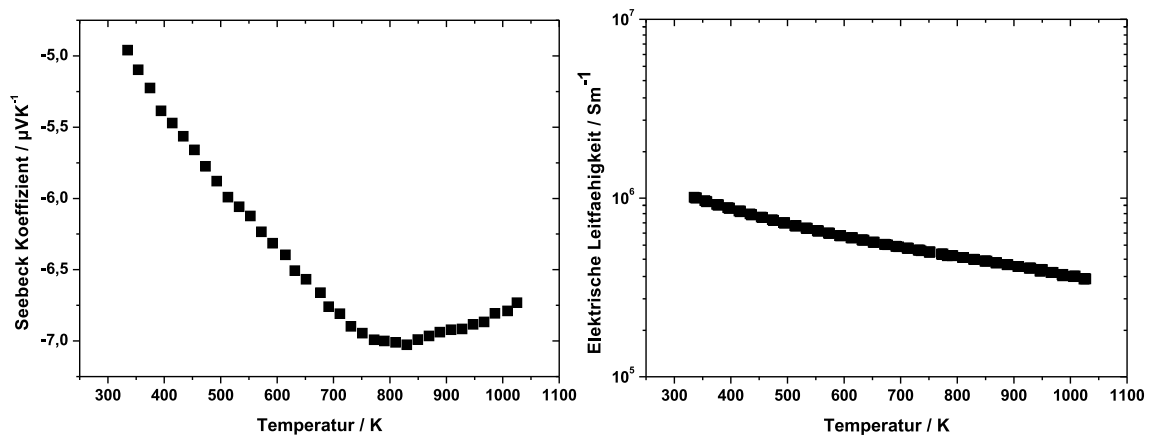
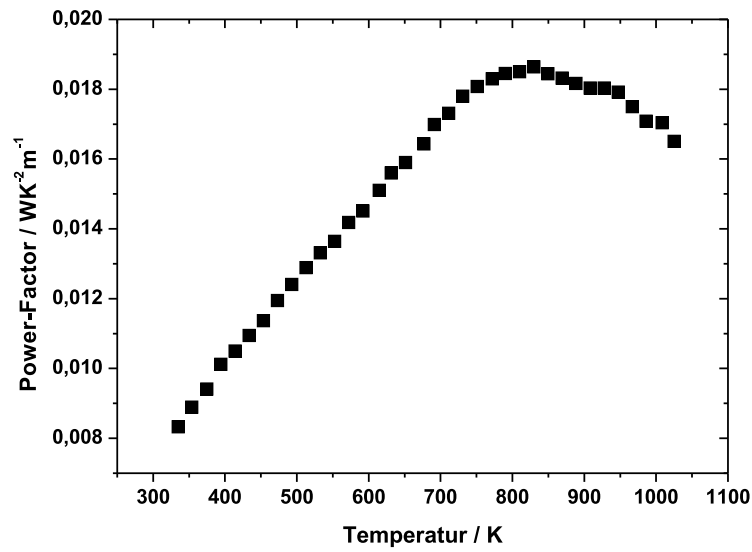
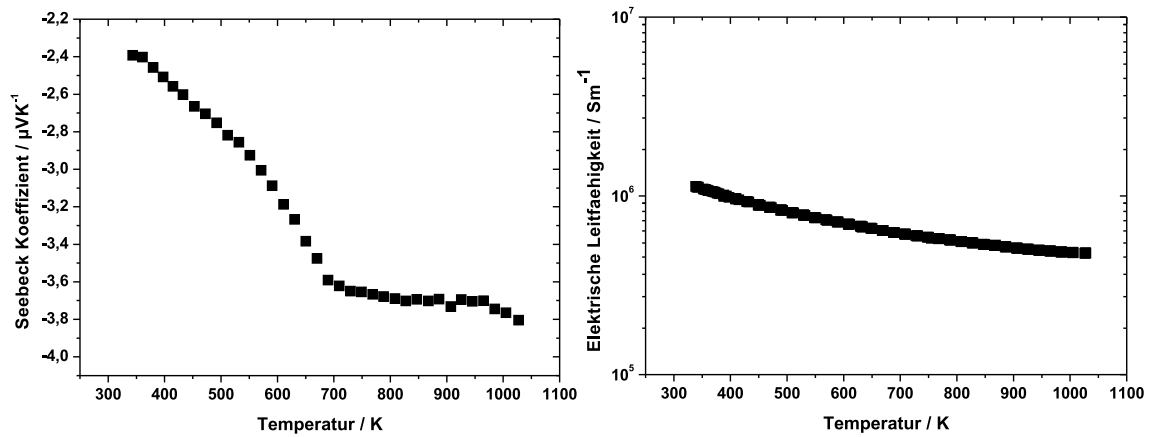


Abbildung 3.88: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von ErB_2

Abbildung 3.89: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von ErB₂Abbildung 3.90: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von ErB₄

Ähnlich wie beim Erbiumdiborid limitiert bei Erbiumtetraborid der Seebeck-Koeffizient drastisch den Power-Faktor auf $0,007 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 1050 K (Abb. 3.91).

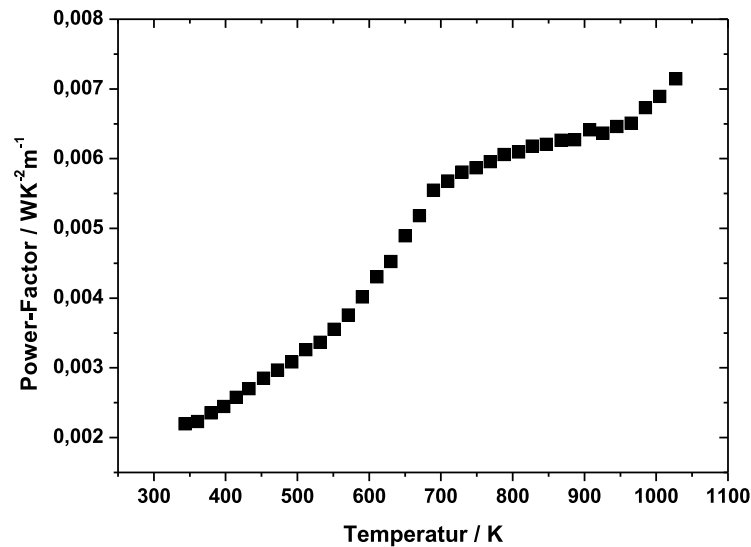


Abbildung 3.91: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von ErB_4

Anders als Erbiumdi- und -tetraborid zeigt Erbiumdodecaborid einen positiven Seebeck-Koeffizienten, der nahezu linear auf einen Höchstwert von $9 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 1050 K ansteigt (Abb. 3.92 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit liegt zwischen $3 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ bei 300 K und $7 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ bei 1050 K (Abb. 3.92 (rechts)).

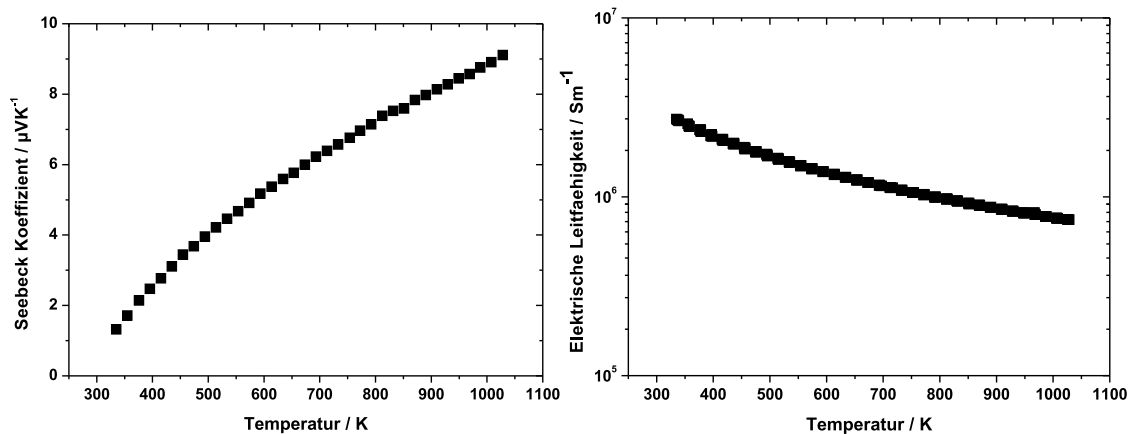


Abbildung 3.92: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von ErB_{12}

Auch Erbiumdodecaborid besitzt mit $0,065 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 1050 K einen sehr

niedrigen Power-Faktor mit einem nahezu linearen, temperaturabhängigen Anstieg (Abb. 3.93).

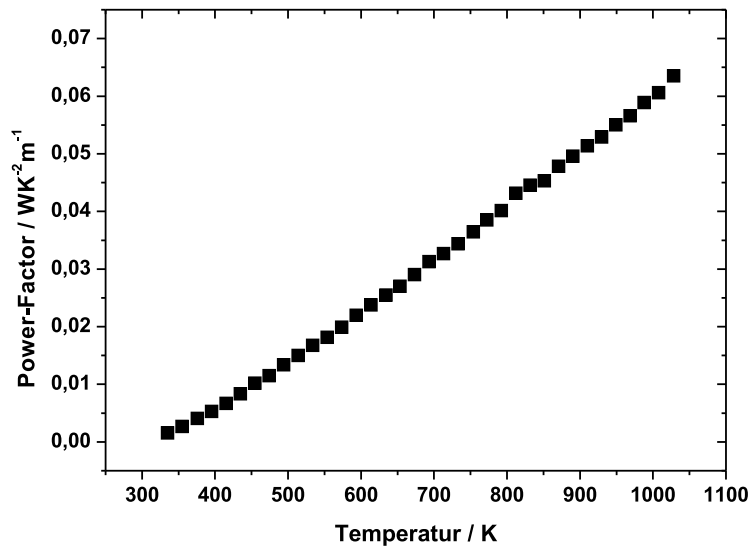


Abbildung 3.93: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von ErB_{12}

3.3.3.4 Komposit TmB_4 - TmB_{12}

Ähnlich wie für Erbium und Bor zeigt das Phasendiagramm von Thulium und Bor keinen Hinweis für die Existenz von Thuliumhexaborid (Abb. 3.94). Es sind lediglich TmB_2 , TmB_4 , TmB_{12} und TmB_{66} bekannt [110]. Auch in diesem Falle gibt es in der Literatur widersprüchliche Berichte über Existenz und Eigenschaften von Thuliumhexaborid [111–113].

Die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung untersuchte Probe der Zusammensetzung Tm:B 1:6 besteht aus einem Gemenge von 53% Tetraborid TmB_4 als Hauptphase und Dodecaborid TmB_{12} mit 47% als Nebenphase. Eine weitere Phase bei $26,5; 31,9; 33,2; 38,0^\circ 2\theta$ kann weder Thulium, Bor, Thuliumborid noch deren Oxiden zugeordnet werden. Das erwünschte Hexaborid TmB_6 ist nicht entstanden. In Tabelle 3.24 sind die Gütewerte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms aufgeführt.

Das Reaktionsgemenge aus Thuliumtetraborid und Thuliumdodecaborid besitzt einen negativen Seebeck-Koeffizienten über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Der Maximalwert wird bei 600 K mit $-37 \mu\text{VK}^{-1}$ erreicht. Danach sinkt der

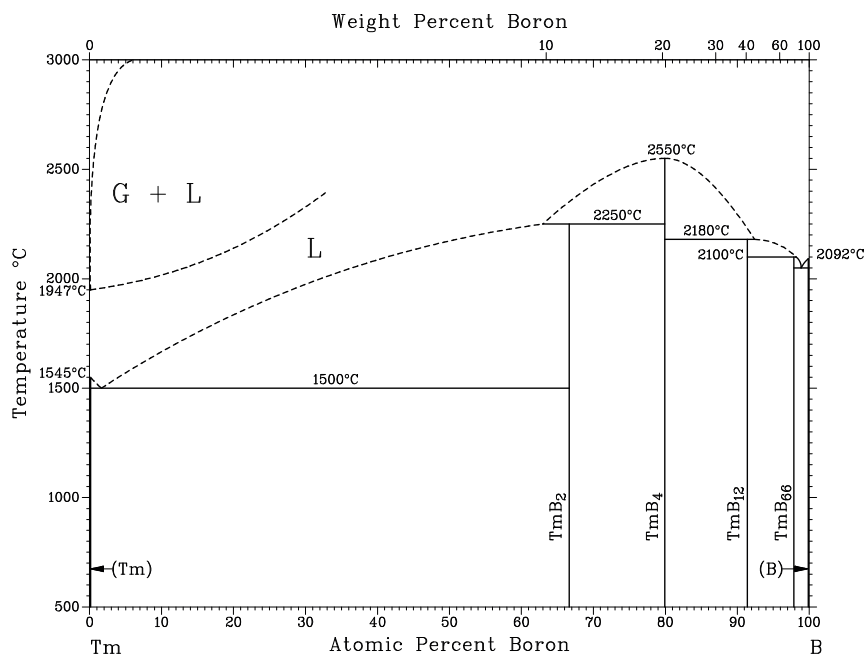


Abbildung 3.94: Phasendiagramm Thulium-Bor [114]

Tabelle 3.25: Gütewerte der Strukturanpassung des Thulium-Bor-Produktgemenges im Verhältnis 1:6

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	10,20
R_{wp}	11,08
R_{p}	8,19
GOF	1,09

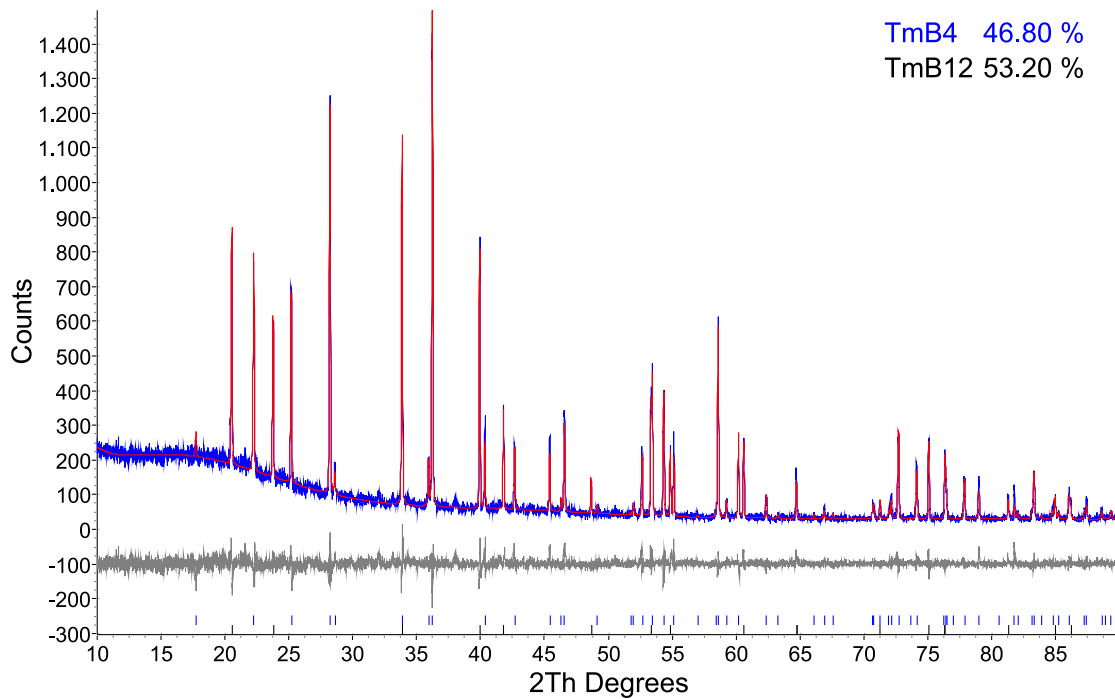


Abbildung 3.95: Röntgenpulverdiffraktogramm einer Mischung aus TmB_4 und TmB_{12}

Seebeck-Koeffizient bis 800 K auf $-27 \mu\text{VK}^{-1}$ ab und steigt zu höheren Temperaturen auf einen Wert von $-35 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 950 K an (Abb. 3.96 (links)). Das Komposit besitzt metallisches Leitfähigkeitsverhalten und die elektrische Leitfähigkeit sinkt von $2 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ bei 300 K auf $5 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ bei 1050 K (Abb. 3.96 (rechts)).

Analog zum Seebeck-Koeffizienten zeigt auch der Power-Faktor zwei Maximalwerte, einen bei 600 K $0,75 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und einen weiteren bei 950 K $0,7 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Abb. 3.97).

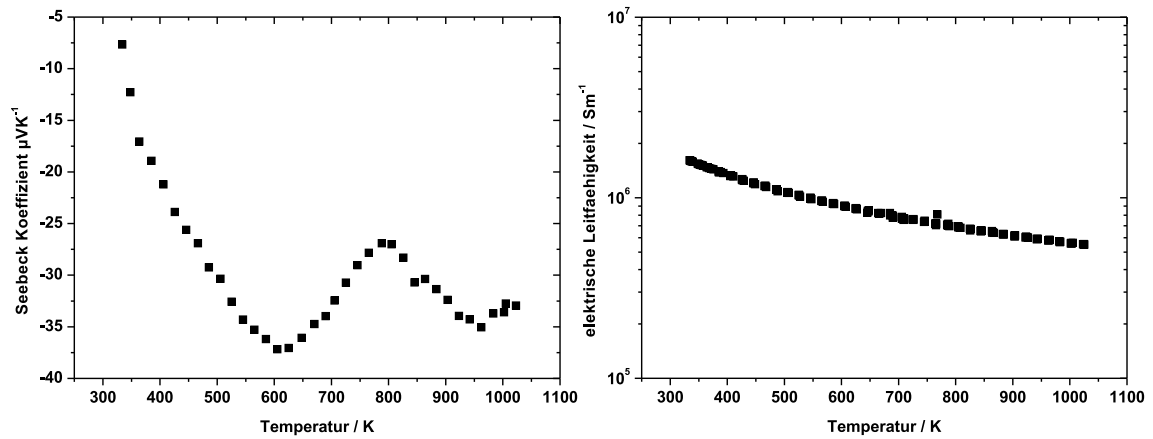


Abbildung 3.96: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des Produktgemenges aus Thulium und Bor im Verhältnis 1:6

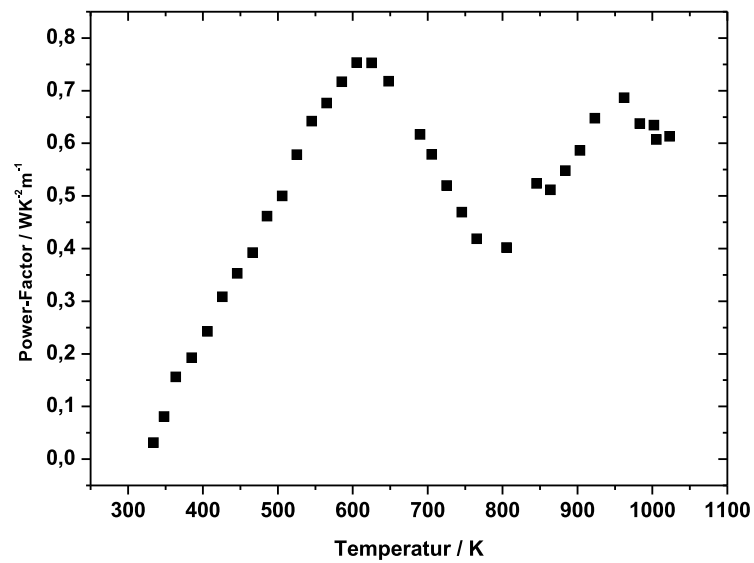


Abbildung 3.97: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des Produktgemenges aus Thulium und Bor im Verhältnis 1:6

3.3.4 Schlußfolgerungen bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften der Hexaboride

Erdalkalimetallhexaboride können mit üblichen Synthesemethoden hergestellt werden, ihre ternären Verbindungen lassen sich ebenso synthetisieren. Dabei lassen sich auch Mischkristalle aus Calcium und Barium herstellen, obwohl diese Elemente einen großen Unterschied der Atomradien aufweisen. Die thermoelektrischen Eigenschaften der untersuchten ternären Hexaboridreihe zeigen höhere Seebeck-Koeffizienten und niedrigere elektrische- und Wärmeleitfähigkeiten, als es zu erwarten wäre, wenn man die hier untersuchten Proben mit $x = 0 - 1$ mit dem literaturbekannten Bereich für $x = 0 - 0,1$ vergleicht [56]. Die hier beschriebenen Proben enthalten wahrscheinlich weniger Kohlenstoff als die in der Literatur beschriebenen Proben und weisen deshalb höhere Seebeck-Koeffizienten auf. Ausgehend von Elementen mit hoher Reinheit kann bei der Synthese mittels Induktionsofen die Verunreinigung mit Kohlenstoff geringer gehalten werden als bei dem in der Literatur beschriebenen Heiß- und SPS-Pressen⁴. Die niedrigeren elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten der hier untersuchten Proben können möglicherweise durch den niedrigeren Verdichtungsgrad von etwa 85-90% der untersuchten Proben erklärt werden. Die Erniedrigung der thermischen Leitfähigkeit kompensiert jedoch die Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit bei der Berechnung des Power-Faktors.

Die Power-Faktoren der untersuchten Hexaboridreihe zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Bei der höchsten gemessenen Temperatur von 1040 K besitzt die Mischung $\text{Ca}_{0,298}\text{Ba}_{0,702}\text{B}_6$ den höchsten Power-Faktor von ungefähr $0,775 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$, allerdings liegt dies nur geringfügig über dem Wert von reinem CaB_6 mit $0,75 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Außergewöhnlich ist der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit - und auch des Seebeck-Koeffizienten - der Mischung $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$. Oberhalb von 900 K wird für $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$ ein Metall-Halbleiter-Übergang beobachtet. Eine Strukturänderung bei dieser Temperatur konnte mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie ausgeschlossen werden. Die elektronische Struktur ändert sich mit sich mit der Änderung des z -Parameters, der sich mit steigender Temperatur hin zu höheren Werten verschiebt. Dies eine Begründung für das ungewöhnliche elektronische Verhalten von $\text{Ca}_{0,526}\text{Ba}_{0,474}\text{B}_6$.

Schwieriger gestaltete sich die Synthese von Seltenerdhexaboriden. Ihre Bildung steht in Konkurrenz zur Bildung der sehr stabilen Diboride, Tetraboride und Dodecaboride. Die in der Literatur beschriebene Synthesewege für Erbium- und Thulium-

⁴ SPS = Spark Plasma Sintering

hexaborid konnten nicht reproduziert werden und die Existenz von ErB_6 und TmB_6 ist weiterhin fraglich.

Die aus den Metall:Bor-Gemengen im Verhältnis 1:6 entstandenen Reaktionsprodukte aus Diboriden, Tetraboriden und Dodecaboriden zeigen jedoch ebenfalls sehr vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften. Dabei ist es interessant, dass im Falle des untersuchten Erbiumborid-Gemenges die thermoelektrischen Eigenschaften des Gemenges die der Einzelkomponenten um ein Vielfaches übersteigen. Das Erbiumborid-Gemenge kann als Komposit angesehen werden, da die Verteilung der Phasen sehr homogen ist und die Eigenschaften des Komposits völlig anders sind als die der Einzelkomponenten.

3.4 Komposite der Verbindungen des MB₆₆-Strukturtyps

3.4.1 Allgemein

Der Strukturtyp von MB₆₆-Verbindungen wurde für YB₆₆ im Jahr 1960 entdeckt und im Jahr 1969 wurde die Struktur aufgeklärt [115,116]. Wie alle anderen borreichen Boride zeigt auch YB₆₆ eine außergewöhnliche Härte von 26 GPa⁵, einen hohen Schmelzpunkt von über 2300 K und eine niedrige thermische Leitfähigkeit von 2 WK⁻¹m⁻¹. Eine spezielle, aber sehr wichtige Anwendung eines hochreinen, monokristallinen YB₆₆-Kristalls ist der Einsatz als Monochromator für Röntgenstrahlung im Bereich von 1-2 keV. Vor allem findet es als Monochromator für Synchrotronstrahlung Verwendung. Neben Yttriumborid kristallisieren noch eine Reihe weiterer MB₆₆-Verbindungen im kubischen Kristallsystem $Fm\bar{3}c$ (Nr. 226). Dies sind vor allem die Boride der Seltenerdmetalle von Neodym bis Lutetium mit Ausnahme von Europium.

3.4.2 MB₆₆-Strukturtyp

Die Struktur von MB₆₆ besitzt eine Metallatomlage, sowie dreizehn Boratomlagen, wobei die als B10 bis B13 bezeichneten Positionen lediglich teilbesetzt sind. Der Gitterparameter a ist bei allen Vertretern des MB₆₆-Strukturtyps mit ca. 23,44 Å sehr ähnlich. Die Atomlagen des MB₆₆-Strukturtyps sind am Beispiel von YB₆₆ in Tabelle 3.26 angegeben.

Wie in vielen anderen borreichen Boriden ist auch in diesem Strukturtyp das vorherrschende Strukturelement ein aus zwölf Boratomen bestehendes Ikosaeder. Im Falle von MB₆₆ ist dieses Ikosaeder zusätzlich an jeder seiner zwölf Spitzen wiederum ikosaedrisch von weiteren zwölf Ikosaedern umgeben. Diese (B₁₂)₁₂B₁₂-Einheit mit 156 Boratomen kann als Superikosaeder aufgefasst werden (Abb. 3.98). Das zentrale Ikosaeder wird durch das B1-Atom, die zwölf darum herum liegenden Ikosaeder durch die B2 bis B9-Atome gebildet.

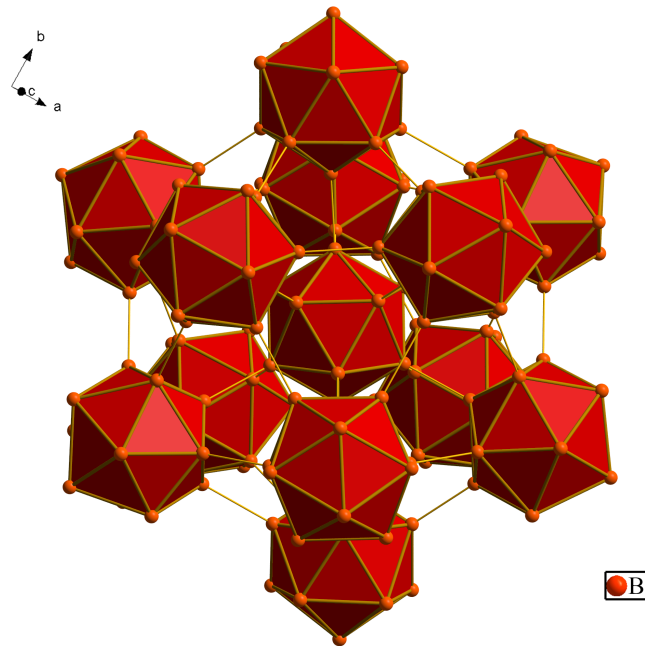
Das zweite Strukturelement innerhalb der Struktur ist eine B₈₀-Einheit, welche durch die B10 bis B13-Atome gebildet wird. Die B₈₀-Einheit wirkt sehr kompliziert, was der Teilbesetzung geschuldet ist. Tatsächlich besteht die B₈₀-Einheit lediglich aus 42 Boratomen (Abb. 3.99).

Zur vereinfachten Darstellung kann man sich die Superikosaeder als Kugeln vorstellen, die auf den Ecken, Kantenmitten und Flächenmitten sowie im Zentrum der

⁵ Knoop-Härte

Tabelle 3.26: Atomlagen im MB₆₆-Strukturtyp am Beispiel von YB₆₆

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Element	Besetzung
B1	96 <i>i</i>	0	0,03716(2)	0,05923(2)	B	1
B2	96 <i>i</i>	0	0,07598(2)	0,11659(2)	B	1
B3	96 <i>i</i>	0	0,03889(2)	0,18145(2)	B	1
B4	96 <i>i</i>	0	0,14835(2)	0,24188(2)	B	1
B5	96 <i>i</i>	0	0,18593(2)	0,17186(2)	B	1
B6	192 <i>j</i>	0,03845(1)	0,14027(1)	0,12163(1)	B	1
B7	192 <i>j</i>	0,03921(1)	0,08171(1)	0,22939(1)	B	1
B8	192 <i>j</i>	0,06306(1)	0,07748(1)	0,15860(1)	B	1
B9	192 <i>j</i>	0,06365(1)	0,14595(1)	0,19491(1)	B	1
B10	192 <i>j</i>	0,13193(3)	0,17493(3)	0,19719(3)	B	0,71(2)
B11	192 <i>j</i>	0,23420(5)	0,15866(5)	0,30080(6)	B	0,65(2)
B12	192 <i>j</i>	0,17343(7)	0,12776(6)	0,25728(8)	B	0,28(2)
B13	64 <i>g</i>	0,23407(8)	0,23407(8)	0,23407(8)	B	0,279(2)
Y1	48 <i>f</i>	0,05448(5)	0,25	0,25	Y	0,5


Abbildung 3.98: Ein Superikosaeder (B₁₂)₁₂B₁₂ mit 156 Boratomen

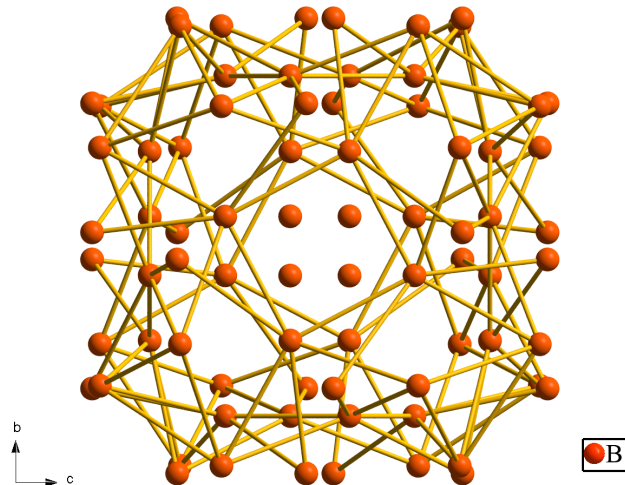


Abbildung 3.99: Eine B_{80} -Einheit mit 42 Boratomen

Elementarzelle liegen. In allen acht von den Superikosaedern aufgespannten Lücken befinden sich die B_{80} -Einheiten. Zwischen den Superikosaedern sind außerdem die Positionen der Metallatome (Abb.3.100).

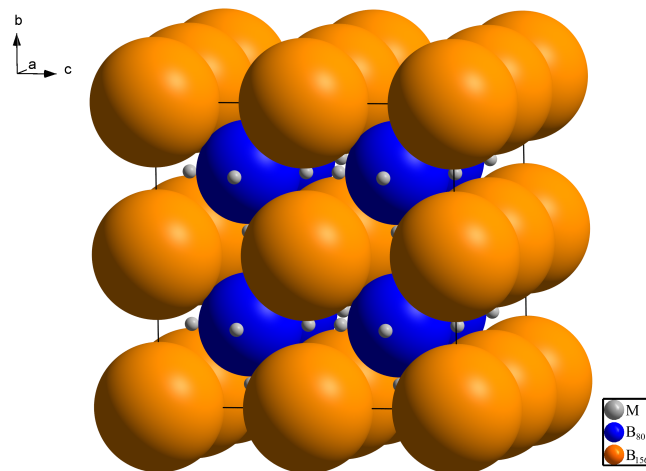


Abbildung 3.100: Vereinfachte Darstellung von MB_{66}

Die Gesamtzahl von Boratomen in der Elementarzelle von MB_{66} , bestimmt durch kristallographische Methoden, beläuft sich auf 1584, wobei durch Dichtemessungen und Elementanalyse eine Anzahl von 1628 ± 4 Boratomen ermittelt wurde. Dies kann der Phasenbreite der MB_{66} -Verbindungen von MB_{56} bis MB_{66} geschuldet sein.

Eine ähnliche Diskrepanz zeichnet sich bei der Anzahl der Metallatome ab, die mit experimentell bestimmten 26,3 Metallatomen pro Elementarzelle gegenüber 24 erwarteten eine Einlagerung auf Zwischengitterplätzen vermuten lässt [117–119].

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Verbindungen im MB_{66} -Strukturtyp sind in der Größenordnung von denen der Einlagerungsverbindungen von β -Bor. Damit diese Verbindungen für thermoelektrische Anwendungen geeignet sind, muss die elektrische Leitfähigkeit drastisch erhöht werden. Dies ist entweder durch Dotierung der Verbindung oder durch Herstellung eines Komposits aus MB_{66} und metallreicheren Boriden denkbar.

Da in der MB_{66} -Struktur die Metallatomposition nur einen Besetzungsfaktor von 0,5 aufweist, liegt die Annahme nahe, durch Einlagerung größerer Mengen an Metall diese Besetzung zu erhöhen. Strukturelle Überlegungen lassen aber an einer möglichen Erhöhung des Besetzungsfaktors zweifeln. So sind die kürzesten Metallatom-Metallatom-Abstände in der Struktur mit $\approx 2,7 \text{ \AA}$ relativ klein. Bei Atomradien zwischen $1,95 \text{ \AA}$ und $1,75 \text{ \AA}$ von Yttrium und den Lanthanoiden ist eine Besetzung von beiden, strukturell konkurrierenden Atompositionen gleichzeitig unwahrscheinlich. Der übliche Metallatom-Metallatom-Abstand in den reinen Metallen ist etwa $0,5 \text{ \AA}$ größer als der verfügbare Platz in der MB_{66} -Struktur bei Vollbesetzung. Eine Dotierung von YB_{66} mit Metallen wie Neodym wurde in der Literatur bereits beschrieben [119]. Es findet jedoch keine Substitution der Metallatomposition von MB_{66} statt, vielmehr ersetzt das eindotierte Metallatom die Boratome im Zentrum der B_{80} -Einheit. Diese eindotierten Neodymatome sind daher in einen Boratomkäfig sehr stark voneinander isoliert. Die elektrische Leitfähigkeit von YB_{66} bei hohen Temperaturen konnte durch Einbau von Neodym nicht positiv beeinflusst werden [119].

Da eine Einlagerung größerer Mengen von Metall in die MB_{66} -Struktur unwahrscheinlich ist, erscheint die Synthese von Kompositen als beste Möglichkeit, um die thermoelektrischen Eigenschaften von MB_{66} positiv zu beeinflussen.

3.4.3 Synthese

Die Herstellung von Gemengen aus MB_{66} und anderen Metallboriden wurde entsprechend der Synthesevorschrift in Kapitel 3.2.2 durchgeführt. Die Mengenverhältnisse, Einwaagen und Synthesetemperaturen sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst.

Tabelle 3.27: Synthesen von MB_{66} Kompositen

Element	Hersteller	Verh. [M:Bo]	T_{\max}	Haltezeit
Y (99,99%)	SE ¹	1:33	2 520 K	11 min
Gd (99,99%)	SE	1:33	2 500 K	10 min
Dy (99,9%)	SE	1:33	2 500 K	9 min
Tm (99,9%)	SE	1:33	2 490 K	9 min

¹ Smart-Elements, Wien, Österreich

3.4.4 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

3.4.4.1 Yttriumborid- YB_{66} -Komposit

Im Yttrium-Bor-System gibt es Yttriumdiborid YB_2 , -tetraborid YB_4 , -hexaborid YB_6 , -dodecaborid YB_{12} und das kubische YB_{66} [120–122].

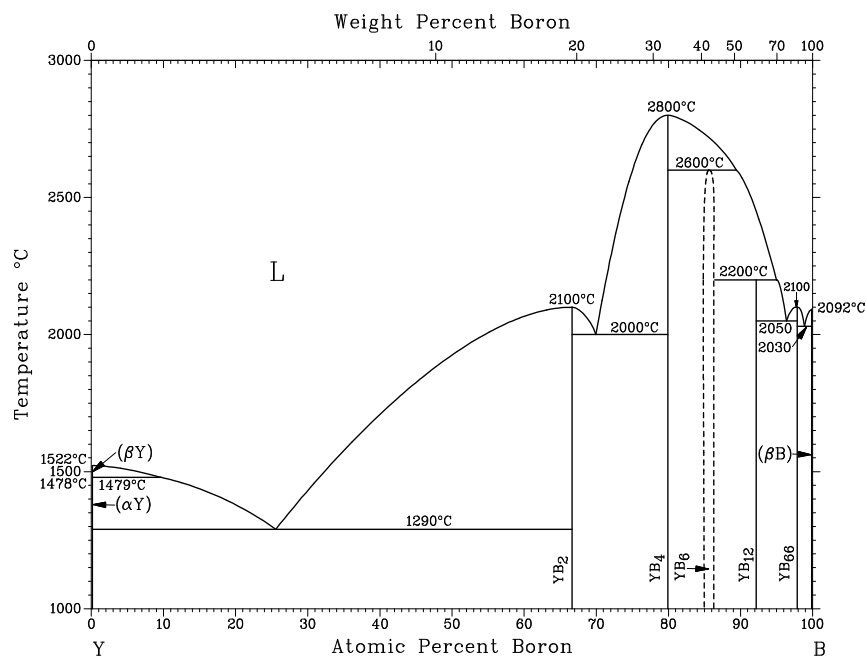


Abbildung 3.101: Phasendiagramm Yttrium-Bor

Mittels Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Anpassung lassen sich zwei Yttrium-Bor-Phasen identifizieren. Als Hauptphase kann YB_{66} mit 67 % und als Nebenphase

kann YB_{12} mit 32 % mit den in Tabelle 3.28 angegebenen Gütewerten angepasst werden. Weitere kristalline Phasen sind nicht erkennbar.

Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors der Yttriumatomlage in YB_{66} führt zu einem Wert von 0,506(2), was nicht für eine höhere Besetzung der Yttrium-Lage spricht. Ebenfalls ist der Gitterparameter mit 23,4451(3) Å nur geringfügig größer als der für YB_{66} beschriebene (23,440(4) Å [122]).

Tabelle 3.28: Gütewerte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms des Yttriumborid-Komposits aus YB_{66} und YB_{12}

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	5,01
R_{wp}	4,66
R_{p}	4,01
GOF	0,93

Das Reaktionsprodukt von Yttrium und Bor im Verhältnis Y:B 1:33 zeigt intrinsisches p-halbleitendes Verhalten. Dies äußert sich in einem mit steigender Temperatur steigenden Seebeck-Koeffizienten (Abb. 3.103 (links)). Dieser steigt von 33 μVK^{-1} bei 330 K auf über 100 μVK^{-1} bei 750 K, um danach wieder bis 950 K auf 87 μVK^{-1} abzufallen. Die elektrische Leitfähigkeit steigt exponentiell von ca. $1 \cdot 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ bei 330 K auf $3 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ bei 950 K (Abb. 3.103 (rechts)).

Der Power-Faktor des Komposits aus YB_{66} und YB_{12} steigt ab 600 K nahezu linear auf 0,225 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 950 K an (Abb. 3.104).

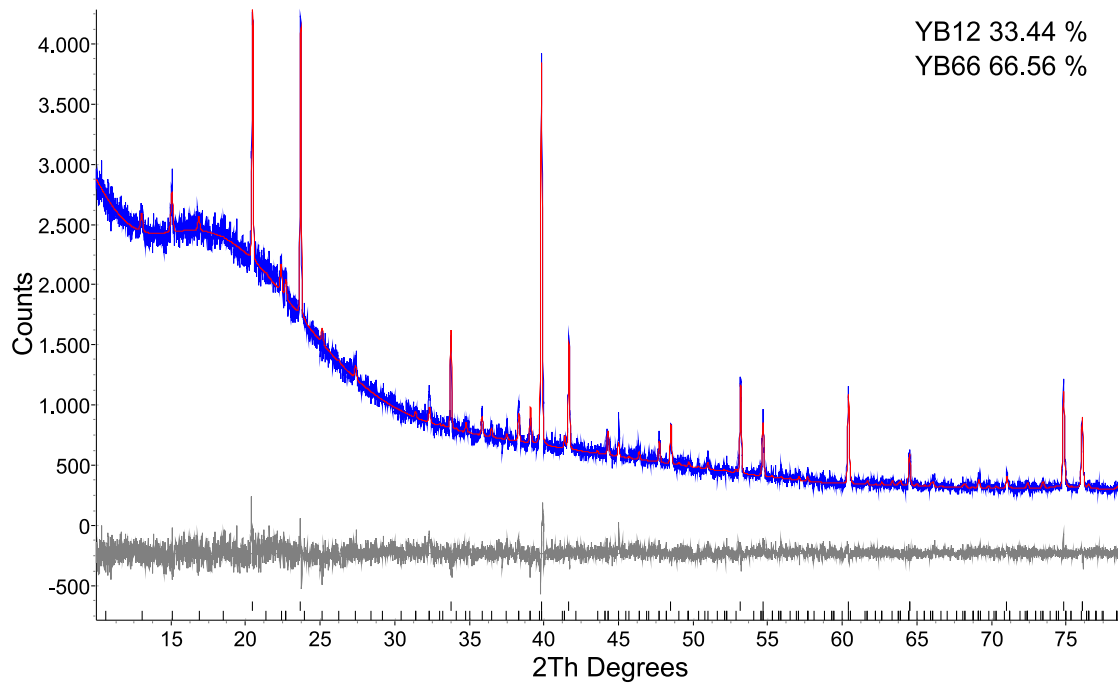


Abbildung 3.102: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges aus YB_{66} und YB_{12}

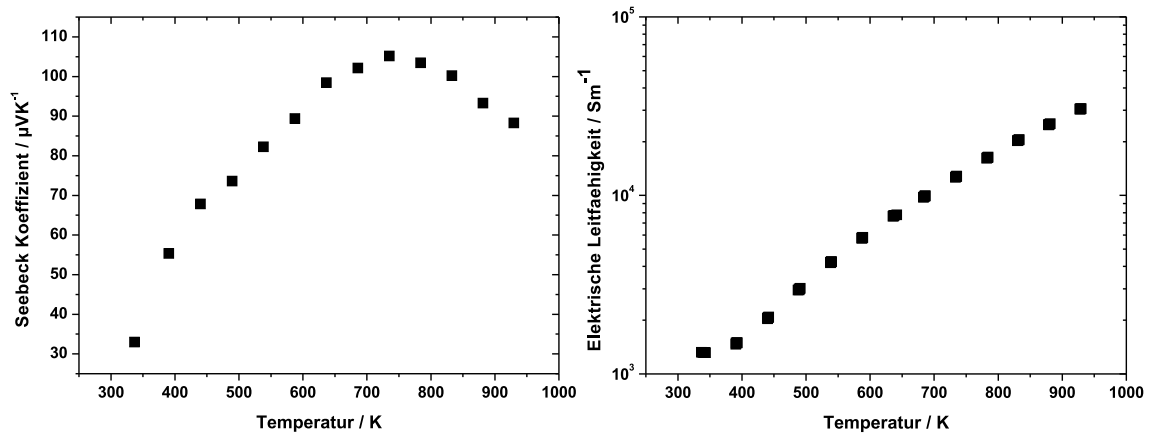


Abbildung 3.103: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von YB_{66} - YB_{12}

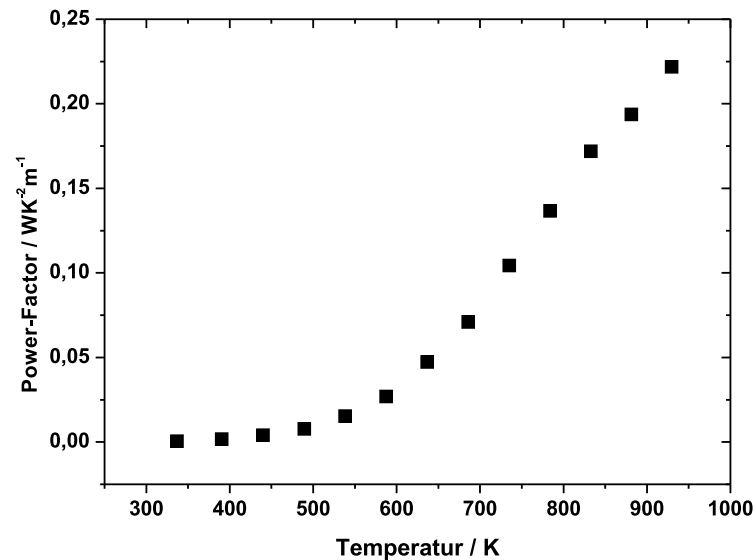


Abbildung 3.104: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von YB₆₆-YB₁₂

3.4.4.2 Gadoliniumborid-GdB₆₆-Komposit

Das Phasendiagramm von Gadolinium und Bor wurde bereits in Kapitel 3.3.3.2 diskutiert (Abb. 3.77). Darin ist zu erkennen, dass die zwei borreichsten Phasen GdB₆₆ und GdB₆ sind. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung des Reaktionsprodukts aus Gadolinium und Bor im Verhältnis Gd:B 1:33 lässt erkennen, dass sich zwei Phasen gebildet haben (Abb. 3.105). Als Hauptphase kann mittels Rietveld-Anpassung GdB₆₆ mit 66 % und guten Gütewerten (Tab. 3.29) identifiziert werden. Die verbleibenden Reflexe mit größerer Intensität lassen sich auf Basis des Strukturmodells von GdB₆ anpassen. Der quantitative Anteil an GdB₆ liegt bei 34 %. Die Verfeinerung der Metallatomlage von GdB₆₆ führt zu einem Besetzungsfaktor von 0,4993(5). Es kann davon ausgegangen werden, dass keine zusätzlichen Gadoliniumatome auf diese Position eingebaut wurde. Der Gitterparameter ist mit 23,457 Å ebenfalls identisch mit dem Literaturwert von 23,46 Å [102]. Interessanterweise führt eine Freigabe des Besetzungsfaktors der B13-Lage im Zentrum der B₈₀-Einheit zu einem Wert größer 1. Dies spricht für eine größere Anzahl an Elektronen an dieser Position, als für Bor zu erwarten wäre. Besetzt man diese 64-zählige Borlage mit acht Gadoliniumatomen (es befinden sich acht B₈₀-Einheiten in jeder Elementarzelle) erhält man einen Besetzungsfaktor von 0,58. Es ist daher denkbar, dass Gadoliniumatome teilweise in das Zentrum der B₈₀-Einheiten eingebaut wurde.

Der gemessene Seebeck-Koeffizient des Komposits aus Gadoliniumboriden steigt

Tabelle 3.29: Gütewerte der Anpassung des Gadoliniumborid-Komposits aus GdB_{66} und GdB_6

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	4,91
R_{wp}	4,57
R_{p}	3,57
GOF	0,93

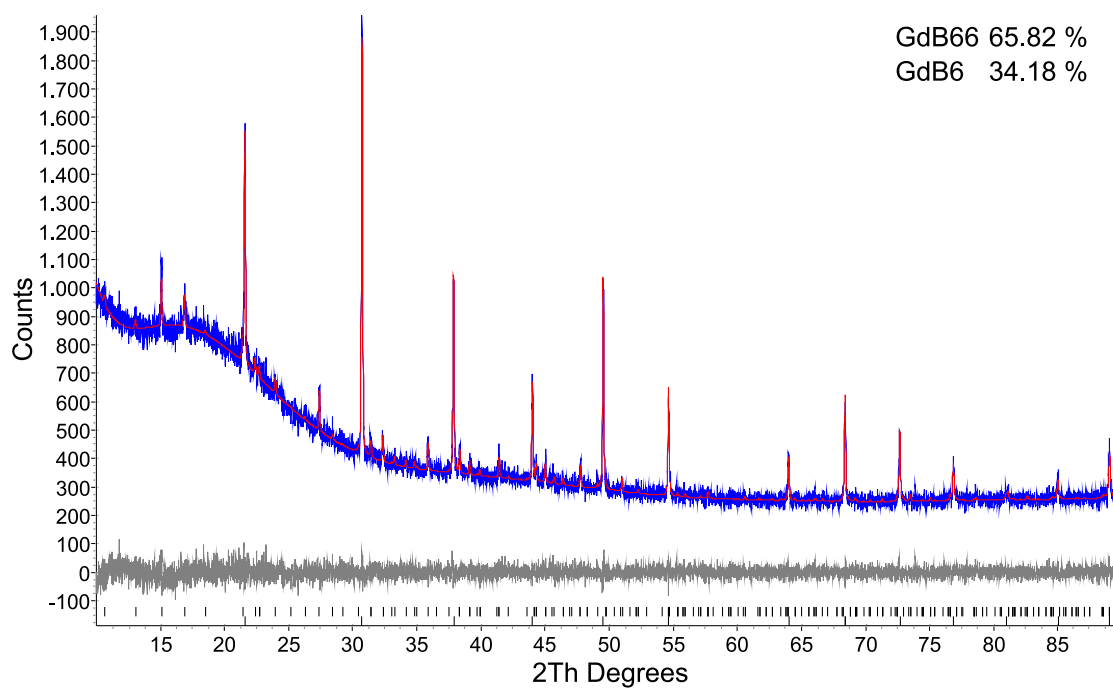


Abbildung 3.105: Röntgenpulverdiffraktogramm des Komposits aus GdB_{66} und GdB_6

annähernd linear, von $20 \mu\text{VK}^{-1}$ bis $105 \mu\text{VK}^{-1}$ im Temperaturbereich 330 K bis 1050 K an (Abb. 3.106 (links)). Der unstete Verlauf zwischen 600 K und 700 K kann auf Kontaktierungsprobleme zurückgeführt werden. Die elektrische Leitfähigkeit steigt, wie für einen Heißeiter üblich, mit zunehmender Temperatur steil an und erhöht sich zwischen 330 K und 1050 K von $3 \cdot 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ auf etwa $1,5 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ (Abb. 3.106 (rechts)).

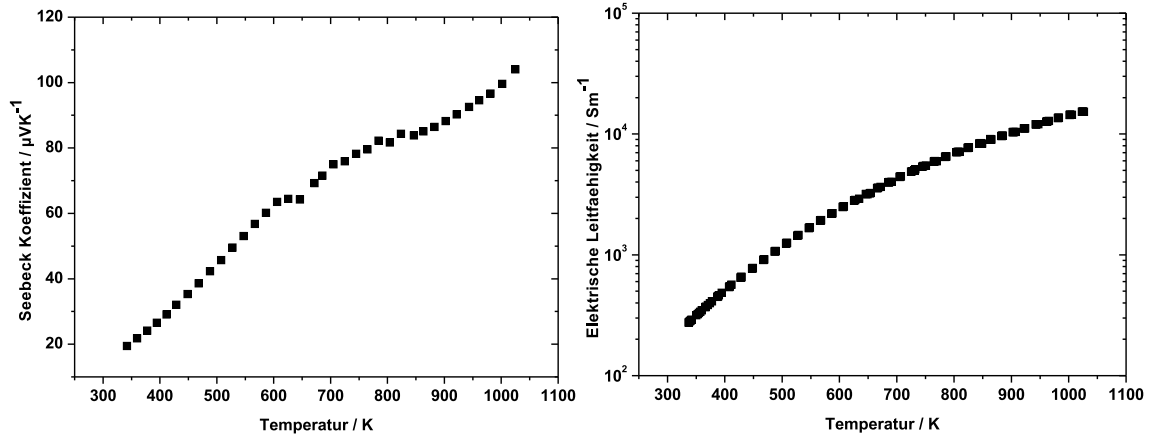


Abbildung 3.106: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des $\text{GdB}_{66}\text{-GdB}_6$ -Komposits

Der Power-Faktor steigt annähernd exponentiell mit der Temperatur. Bei 1050 K wird ein Höchstwert von $0,17 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ erreicht. (Abb. 3.107).

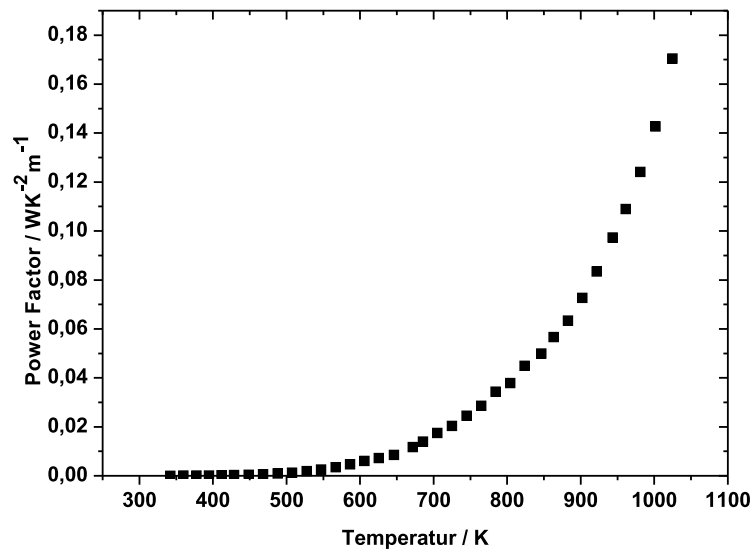


Abbildung 3.107: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von GdB_{66} - GdB_6

3.4.4.3 Borreiches Dysprosiumborid DyB_{66}

Im System Dysprosium-Bor treten der borreichen kubischen Phase DyB_{66} weitere borreiche Phasen, Dysprosiumdodecaborid DyB_{12} , Dysprosiumhexaborid DyB_6 , Dysprosiumtetraborid DyB_4 und Dysprosiumdiborid DyB_2 auf [104, 123].

Die Rietveldanpassung des erhaltenen Reaktionsproduktes (Abb.3.109) zeigt, dass als Hauptphase DyB_{66} mit 77% und als Nebenphase mit 23% Dysprosiumdodecaborid DyB_{12} erhalten wurde. Weitere kristalline Phasen sind nicht zu erkennen. Die Verfeinerung führt zu zufriedenstellenden Gütewerten (Tab. 3.30).

Tabelle 3.30: Gütewerte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms des Komposits aus DyB_{66} und DyB_{12}

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	5,08
R_{wp}	5,31
R_p	4,09
GOF	1,04

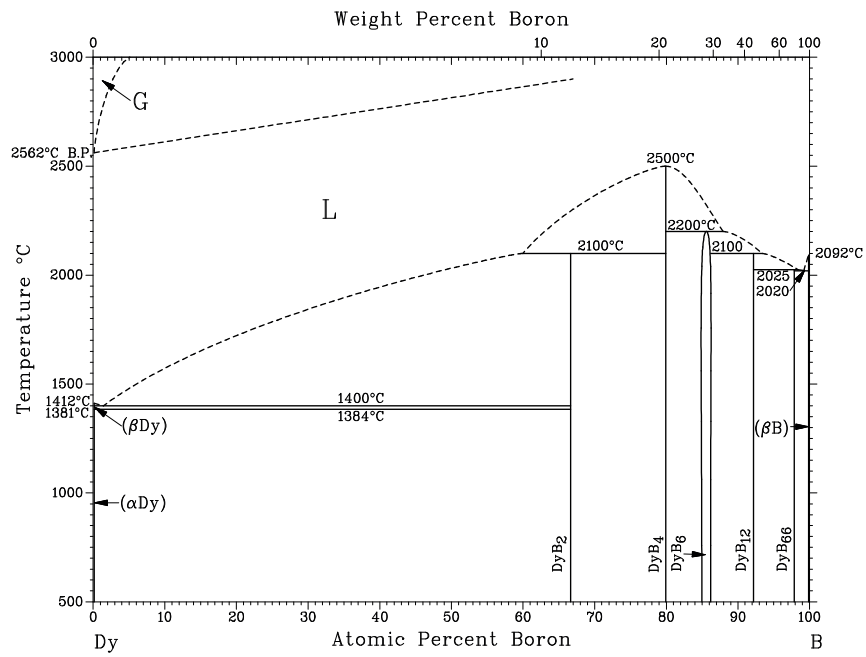


Abbildung 3.108: Phasendiagramm Dysprosium-Bor [114]

Tabelle 3.31: Atomlagen DyB_{≈54}

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Element	Besetzung
B1	96 <i>i</i>	0	0,03716(2)	0,05923(2)	B	1
B2	96 <i>i</i>	0	0,07598(2)	0,11659(2)	B	1
B3	96 <i>i</i>	0	0,03889(2)	0,18145(2)	B	1
B4	96 <i>i</i>	0	0,14835(2)	0,24188(2)	B	1
B5	96 <i>i</i>	0	0,18593(2)	0,17186(2)	B	1
B6	192 <i>j</i>	0,03845(1)	0,14027(1)	0,12163(1)	B	1
B7	192 <i>j</i>	0,03921(1)	0,08171(1)	0,22939(1)	B	1
B8	192 <i>j</i>	0,06306(1)	0,07748(1)	0,15860(1)	B	1
B9	192 <i>j</i>	0,06365(1)	0,14595(1)	0,19491(1)	B	1
B10	192 <i>j</i>	0,13193(3)	0,17493(3)	0,19719(3)	B	0,71(2)
B11	192 <i>j</i>	0,23420(5)	0,15866(5)	0,30080(6)	B	0,65(2)
B12	192 <i>j</i>	0,17343(7)	0,12776(6)	0,25728(8)	B	0,28(2)
B13	64 <i>g</i>	0,23407(8)	0,23407(8)	0,23407(8)	B	0,279(2)
Dy1	48 <i>f</i>	0,05938(2)	0,25000	0,25000	Dy	0,6084(4)

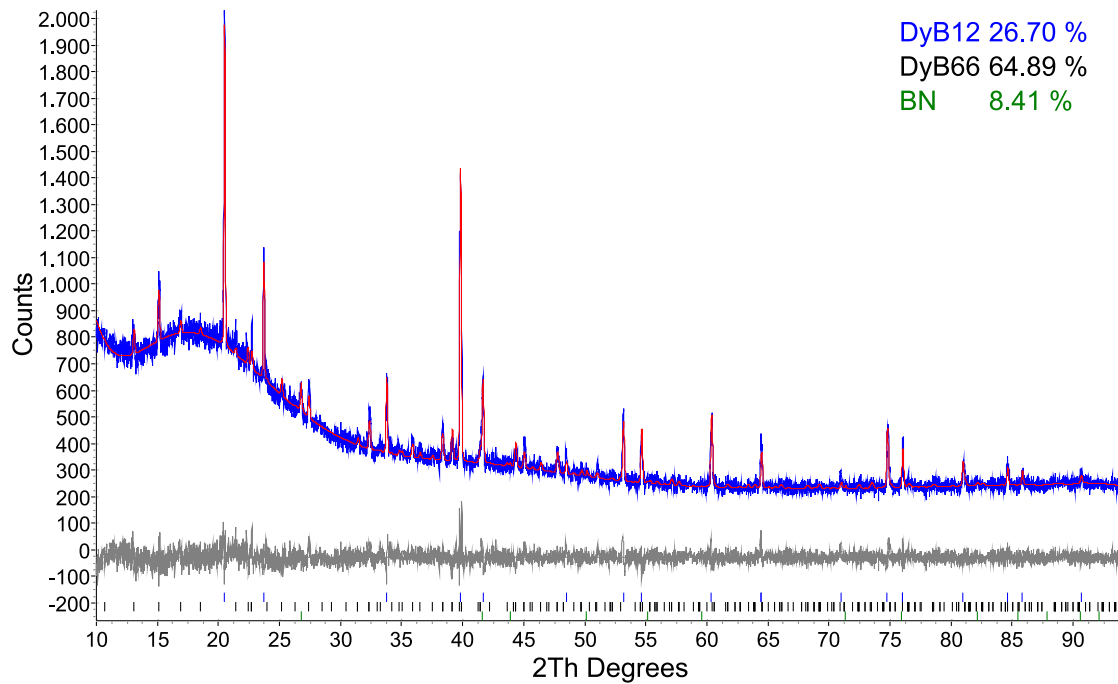


Abbildung 3.109: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges aus DyB_{66} und DyB_{12}

Zur Klärung der Frage, ob DyB_{66} oder ein metallreicheres Borid erhalten wurde, wurden die Atomlagen und der Besetzungsfaktor der Dysprosiumatomlage freigegeben. Der erhaltene Wert spricht für eine 61%-ige Besetzung der Dysprosiumlage, also eine Zusammensetzung von $DyB_{\approx 54}$. Ein weiteres Indiz für eine Besetzung der Metallatomlage mit mehr als 50% liefert der Gitterparameter a , der mit $23,461(1) \text{ \AA}$ gegenüber dem Literaturwert ($23,25 \text{ \AA}$) geringfügig größer ist [124]. Selbst durch die Aufweitung des Gitters ist der Dysprosiumatom-Dysprosiumatom-Abstand mit $2,76 \text{ \AA}$ sehr klein. Die Freigabe des Besetzungsfaktors der B13-Lage führt auch für Dysprosiumborid zu einem Wert größer eins. Durch Substitution der Boratome auf dieser Atomlage mit Dysprosiumatomen erhält man 0,15 als Besetzungsfaktor.

Es ist daher möglich, dass mehr Dysprosium eingebaut wurde als für DyB_{66} erwartet. Dies lässt sich allerdings anhand der erhaltenen Pulverdaten nicht abschließend klären, was an der geringfügigen Abweichung der Intensitäten für DyB_{66} und $DyB_{\approx 54}$ liegt. Deutliche Unterschiede der Intensitäten sollten sich erst ab einer nahezu vollständigen Besetzung der Metallatomlage erkennen lassen, wie der Vergleich simulierter Pulverdiffraktogramme zeigt (Abb. 3.110).

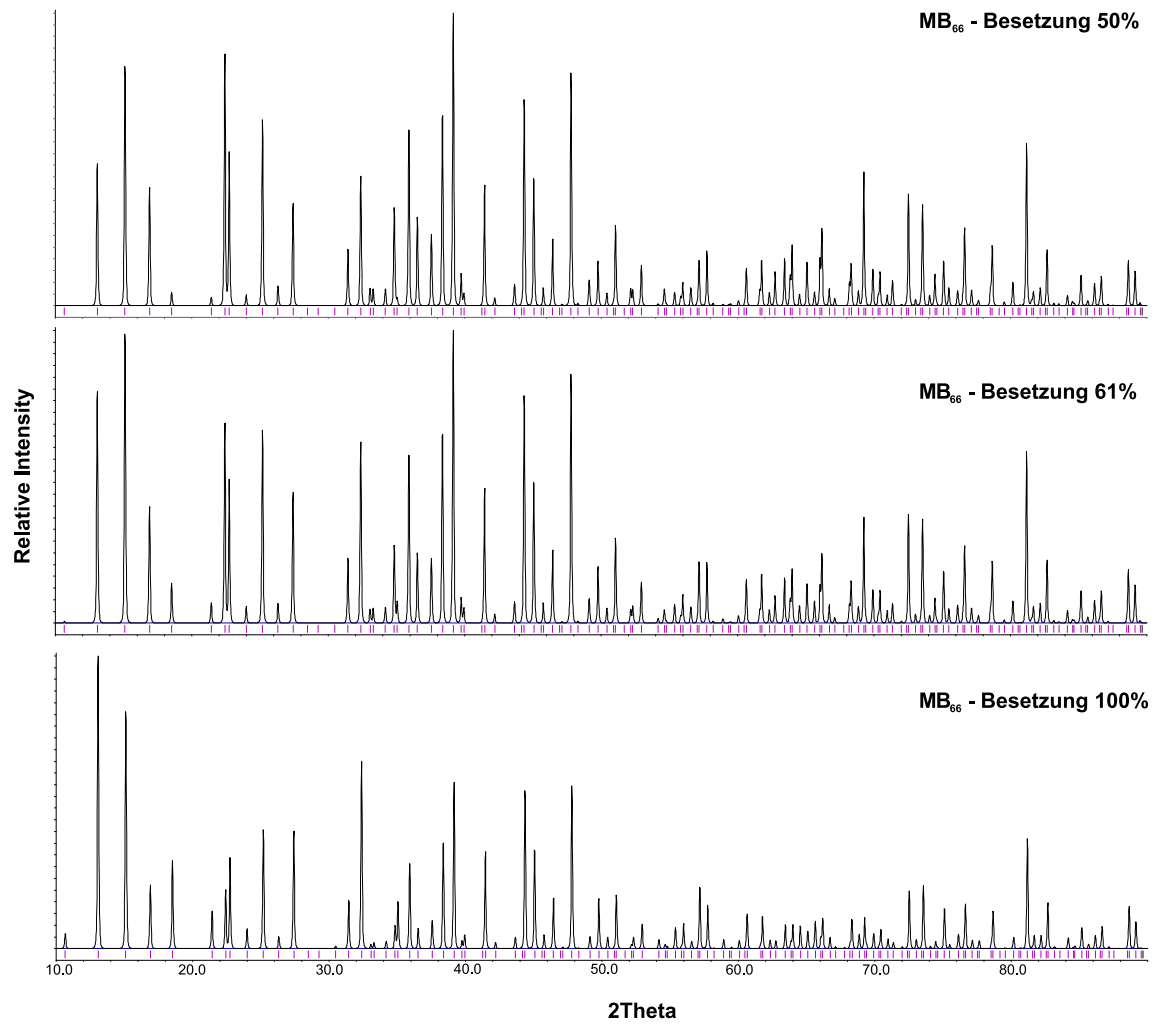


Abbildung 3.110: Vergleich der simulierten Pulverdiffraktogramme von DyB_{66} , DyB_{54} und DyB_{33}

Eine mikroskopische Untersuchung der Probenoberfläche mit 100-facher Vergrößerung lässt kleine, ca. 0,05 mm große, bläuliche DyB_{12} -Kristallite erkennen, die sich in einer festen, einheitlichen Matrix befinden (Abb. 3.111).

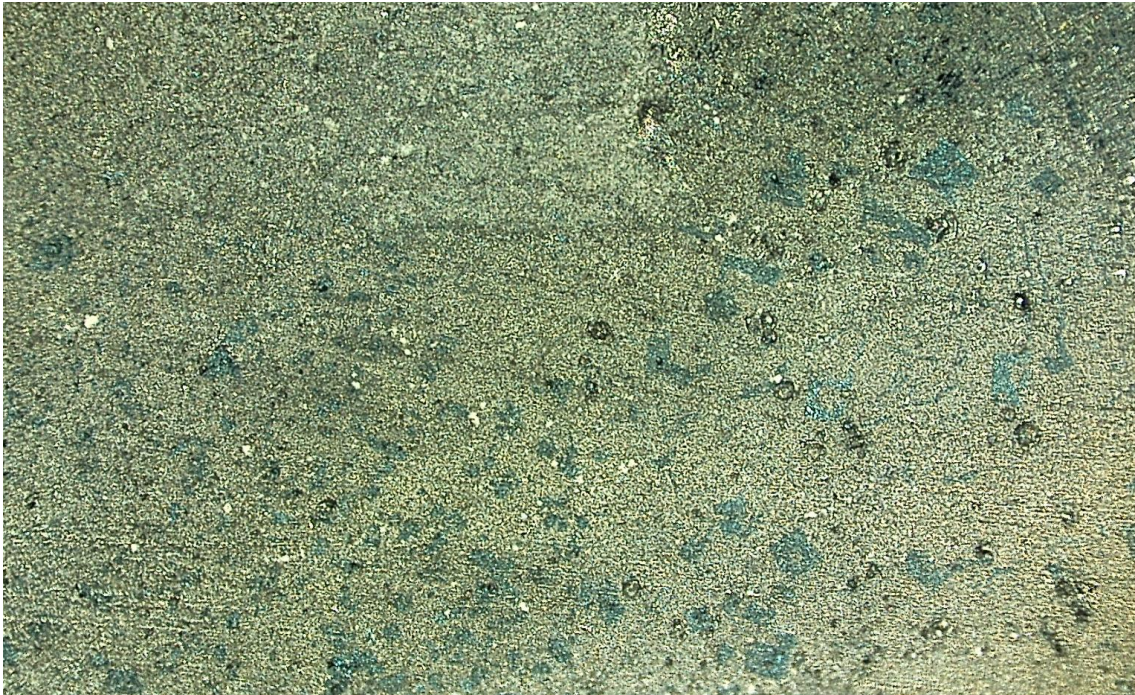


Abbildung 3.111: Mikroskopische Aufnahme des DyB_{66} - DyB_{12} -Komposits bei 100-facher Vergrößerung mit ca. 0,05 mm großen kristallinen Einschlüssen

Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten des Komposits aus DyB_{66} und DyB_{12} kann in drei linear ansteigende Teile unterteilt werden. Der erste Teil mit der geringsten Steigung liegt im Temperaturbereich 330 K bis 600 K, in dem der Seebeck-Koeffizient lediglich um wenige μV von $50 \mu\text{VK}^{-1}$ auf $53 \mu\text{VK}^{-1}$ ansteigt. Im zweiten Temperaturintervall von 600 K bis 1000 K steigt der Seebeck-Koeffizient linear auf ca. $100 \mu\text{VK}^{-1}$ an. Im letzten Abschnitt bis 1150 K nimmt der Seebeck-Koeffizient erneut zu auf ca. $125 \mu\text{VK}^{-1}$ (Abb. 3.112 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit steigt zuerst von $7 \cdot 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ an und läuft bei hohen Temperaturen gegen $1 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ (Abb. 3.112 (rechts)). Der Power-Faktor steigt exponentiell an und erreicht bei 1150 K einen Wert von $1,4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Abb. 3.113).

Die Temperaturleitfähigkeit nimmt nahezu exponentiell mit steigender Temperatur ab und nimmt oberhalb von 800 K langsam wieder zu (Abb. 3.114 (links)). Die mittels der Laserflash-Methode bestimmte Wärmekapazität erhöht sich mit steigen-

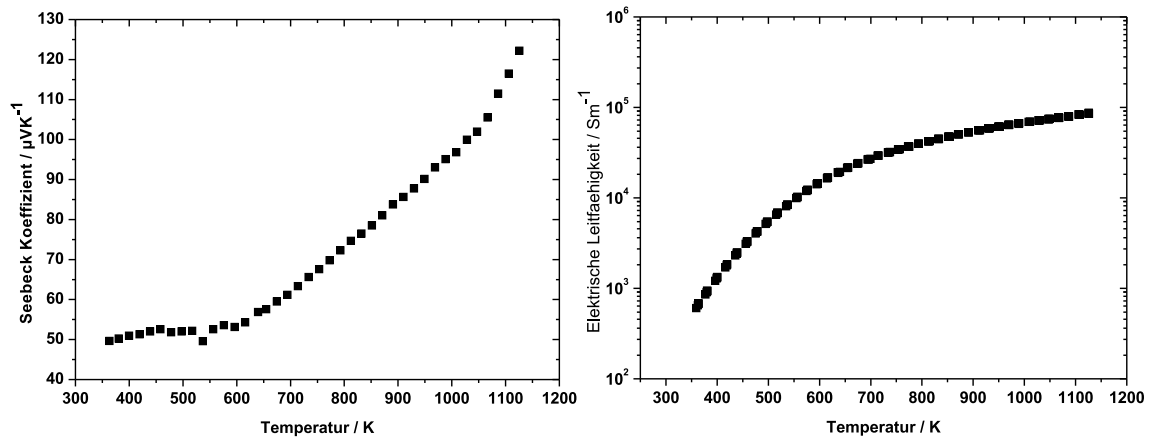


Abbildung 3.112: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des $\text{DyB}_{66}\text{-DyB}_{12}$ -Komposits

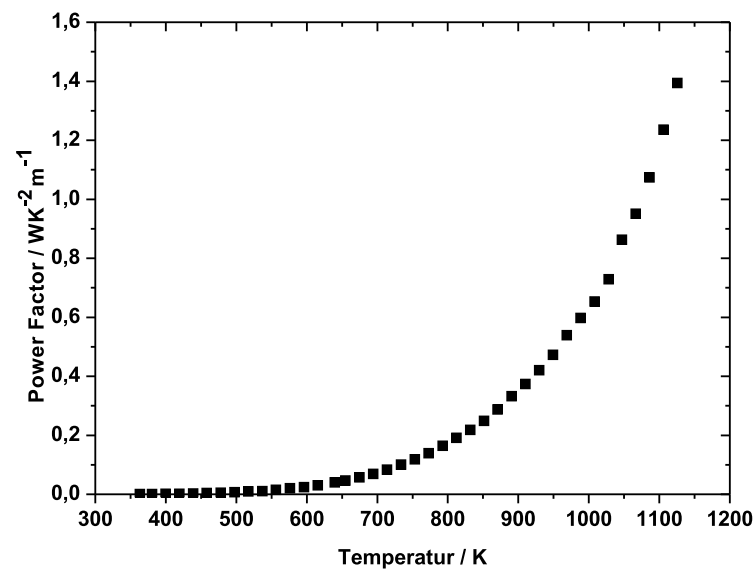


Abbildung 3.113: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des $\text{DyB}_{66}\text{-DyB}_{12}$ -Komposits

der Temperatur zuerst rapide, danach langsam und erreicht schließlich einen maximalen Wert von $1,88 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Abb. 3.114 (Mitte)). Unter der Annahme, dass sich die Dichte der untersuchten Probe bei steigenden Temperaturen nur geringfügig ändert, wurde diese mit $2,2 \text{ gcm}^{-3}$ als konstant angenommen. Daraus resultiert die in Abbildung 3.114 (rechts) gezeigte Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Bei 1150 K wird eine maximale Wärmeleitfähigkeit von $2,5 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ erreicht.

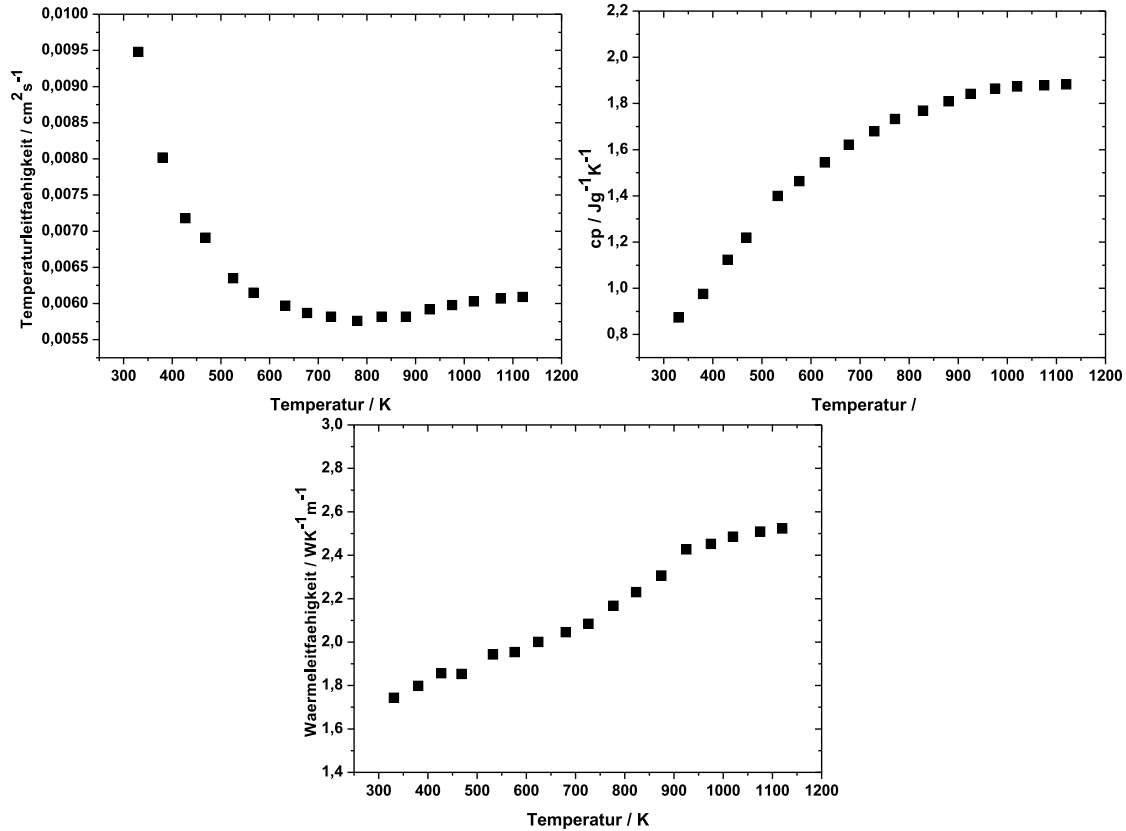


Abbildung 3.114: Temperaturleitfähigkeit (oben links), Wärmeleitfähigkeit (oben rechts) und Wärmekapazität (unten) des Komposits von DyB_{66} und DyB_{12}

Unter Berücksichtigung aller erhaltenen Daten kann der Gütewert ZT des DyB_{66} - DyB_{12} -Komposits bestimmt werden. Bei der höchsten gemessenen Temperatur 1150 K besitzt es einen ZT Wert von 0,56 (Abb. 3.115).

Die auffälligen Sprünge bei der Betrachtung des Seebeck-Koeffizienten des Dysprosium-Komposits lassen vermuten, dass die Dysprosiumdodecaborid Kristallite ebenfalls Einfluss auf den Verlauf des Seebeck-Koeffizienten haben (Abb. 3.116).

Der zweite Sprung bei ca. 1050 K im Seebeck Verlauf des DyB_{66} - DyB_{12} Komposits

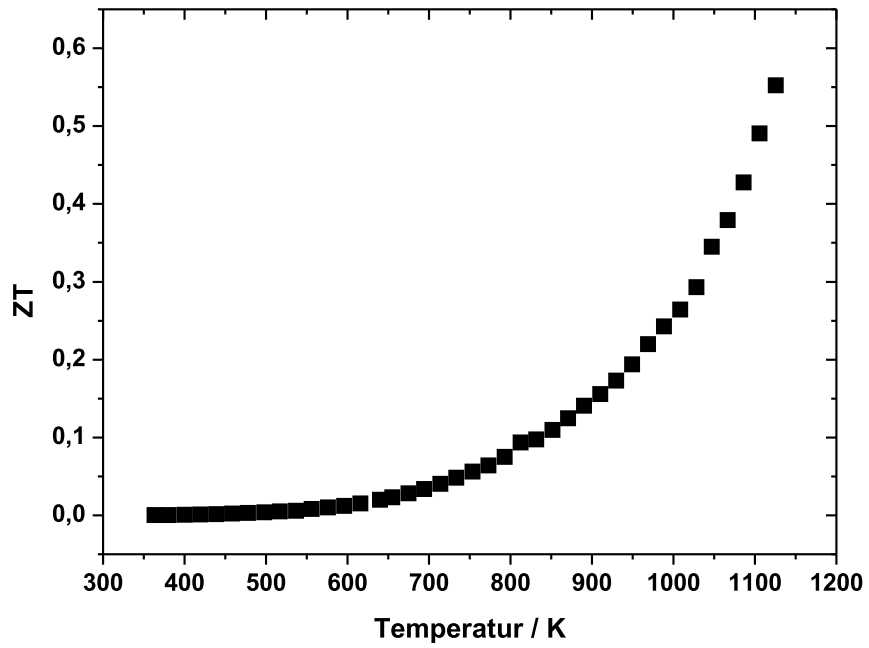


Abbildung 3.115: Gütewerte ZT des Komposits aus DyB_{66} und DyB_{12}

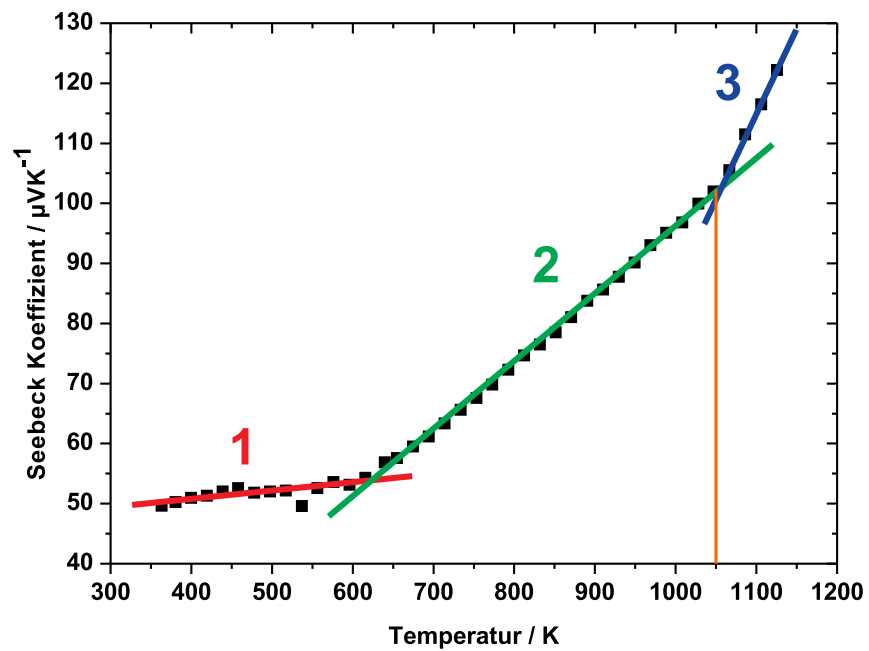


Abbildung 3.116: Seebeck-Koeffizienten von DyB_{66} - DyB_{12}

lässt durch Untersuchung des Seebeck-Koeffizienten von einphasigem DyB_{12} (Abb. 3.117) erklären, welches zu diesem Zweck hergestellt wurde. Der Seebeck-Koeffizient des reinen Dysprosiumdodecaborids steigt ab ca. 1050 K sprunghaft an, was sehr gut mit dem sprunghaften Anstieg des Komposits bei dieser Temperatur übereinstimmt.

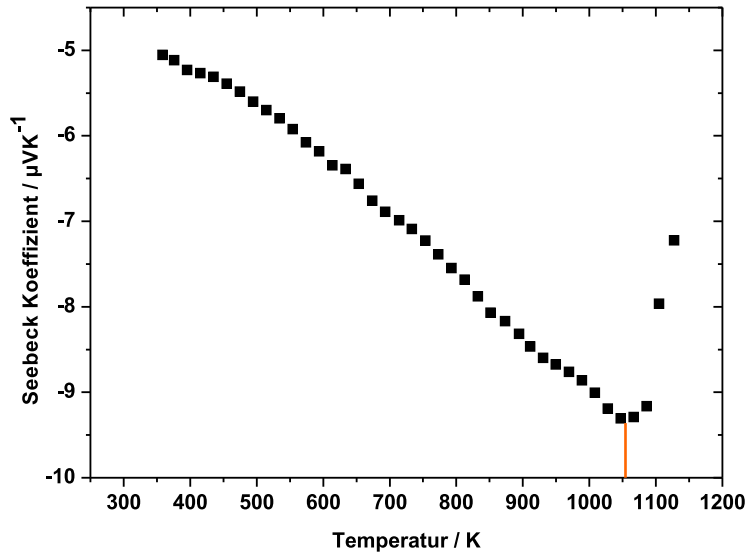


Abbildung 3.117: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von DyB_{12}

Der erste Sprung hingegen kann nicht einfach erklärt werden. Dieser könnte von einem erhöhten Dotierungsgrad auf der Metallatom- oder der B13-Lage stammen. Dafür spricht auch, dass dieses Verhalten lediglich bei dem Thulium- und Dysprosium-Komposit beobachtet wird und nicht bei den Yttrium- und Gadolinium-Kompositen, welche diese zusätzlichen Einlagerungen pulverdiffraktometrisch nicht vermuten lassen.

3.4.4.4 Borreiches Thuliumborid TmB_{66}

Wie in Kapitel 3.3.3.4 beschrieben, ist gemäß dem Phasendiagramm von Thulium und Bor neben TmB_{66} die Phase TmB_{12} bekannt. Beide Phasen können im Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus Thulium und Bor im Verhältnis 1:33 identifiziert und mittels Rietveldanpassung zu Anteilen von 73 % TmB_{66} und 27 % TmB_{12} bestimmt werden (Abb. 3.118). Eine Verfeinerung der Thuliumatomlage in TmB_{66} ergibt einen Besetzungsfaktor von 0,5939(2). Der Vergleich des gemessenen Gitterparameters a mit 23,4645(6) Å und dem aus der Literatur bekannten Wert 23,433 Å zeigt, dass die erhaltene Phase einen geringfügig größeren Gitterparameter

aufweist.

Die Verfeinerung gelingt sehr gut zu den in der Tabelle 3.32 angegebenen Gütewerten. Eine Verfeinerung des Besetzungsfaktors von B13 ergibt einen Wert größer 1. Die Besetzung dieser Lage mit einem Thuliumatom führt zu einem Besetzungsfaktor von 0,199. Es ist daher möglich, dass etwas Bor durch zusätzliches Thulium substituiert wurde.

Tabelle 3.32: Gütewerte der Anpassung des Thuliumborid-Komposits aus TmB_{66} und TmB_{12}

Diffraktometer	STOE Stadi-P-Diffraktometer
Wellenlänge [Å]	1.54056
Temperatur [K]	293
Probenträger	Acetatfolie
Max. 2θ [°]	90
R_{exp}	10,18
R_{wp}	10,12
R_{p}	7,55
GOF	0,99

Tabelle 3.33: Atomlagen von $\text{TmB}_{\approx 54}$

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Element	Besetzung
B1	96 <i>i</i>	0	0,03716(2)	0,05923(2)	B	1
B2	96 <i>i</i>	0	0,07598(2)	0,11659(2)	B	1
B3	96 <i>i</i>	0	0,03889(2)	0,18145(2)	B	1
B4	96 <i>i</i>	0	0,14835(2)	0,24188(2)	B	1
B5	96 <i>i</i>	0	0,18593(2)	0,17186(2)	B	1
B6	192 <i>j</i>	0,03845(1)	0,14027(1)	0,12163(1)	B	1
B7	192 <i>j</i>	0,03921(1)	0,08171(1)	0,22939(1)	B	1
B8	192 <i>j</i>	0,06306(1)	0,07748(1)	0,15860(1)	B	1
B9	192 <i>j</i>	0,06365(1)	0,14595(1)	0,19491(1)	B	1
B10	192 <i>j</i>	0,13193(3)	0,17493(3)	0,19719(3)	B	0,71(2)
B11	192 <i>j</i>	0,23420(5)	0,15866(5)	0,30080(6)	B	0,65(2)
B12	192 <i>j</i>	0,17343(7)	0,12776(6)	0,25728(8)	B	0,28(2)
B13	64 <i>g</i>	0,23407(8)	0,23407(8)	0,23407(8)	B	0,279(2)
Tm1	48 <i>f</i>	0,05758(3)	0,25000	0,25000	Tm	0,5939(2)

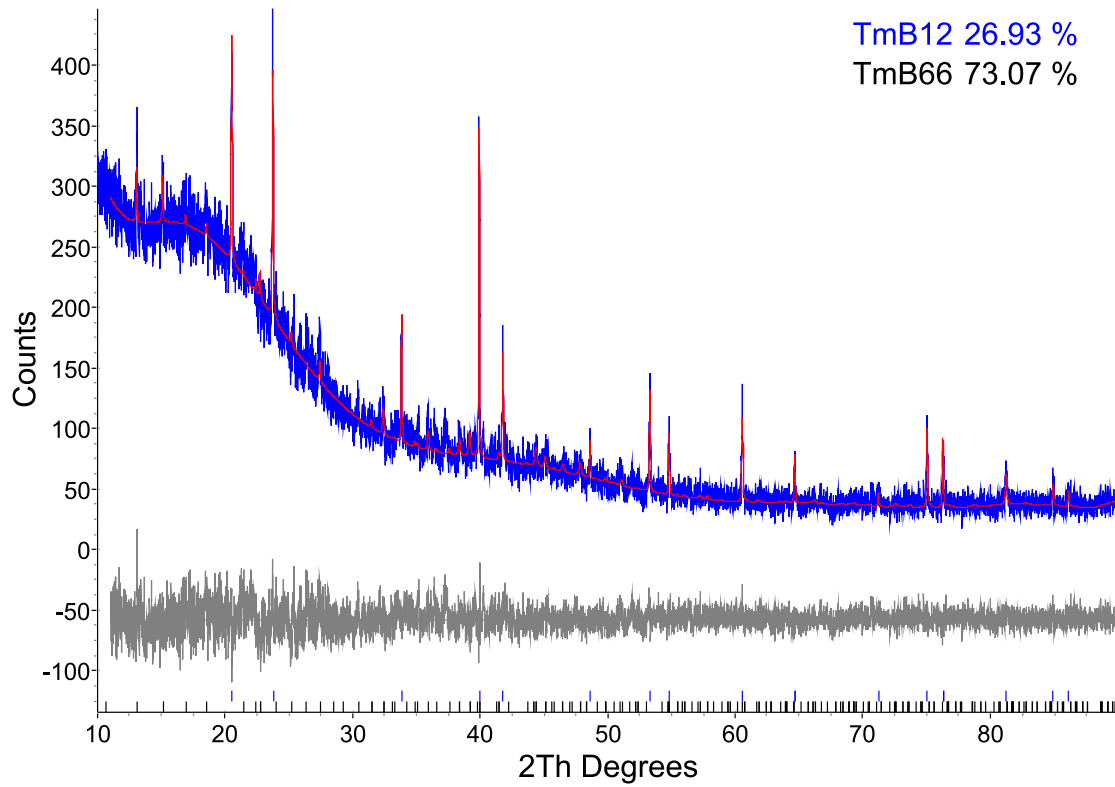


Abbildung 3.118: Röntgenpulverdiffraktogramm des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits

Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten mit steigender Temperatur des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits erinnert stark an die in Kapitel 3.4.4.3 für das Gemenge von Dysprosiumborid dargestellten Werte. Man kann den Verlauf des Seebeck-Koeffizienten erneut in drei Temperatursegmente einteilen, in denen die Werte annähernd linear verlaufen. Zwischen 450 K und 550 K steigt der Seebeck-Koeffizient nur leicht an von etwa $95 \mu\text{VK}^{-1}$ auf $100 \mu\text{VK}^{-1}$. Im weiteren Verlauf bis 950 K werden $135 \mu\text{VK}^{-1}$ und bis 1050 K $155 \mu\text{VK}^{-1}$ erreicht (Abb. 3.119 (links)). Die elektrische Leitfähigkeit ist mit maximal $4 \cdot 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ bei 1050 K relativ gering (Abb. 3.119 (rechts)).

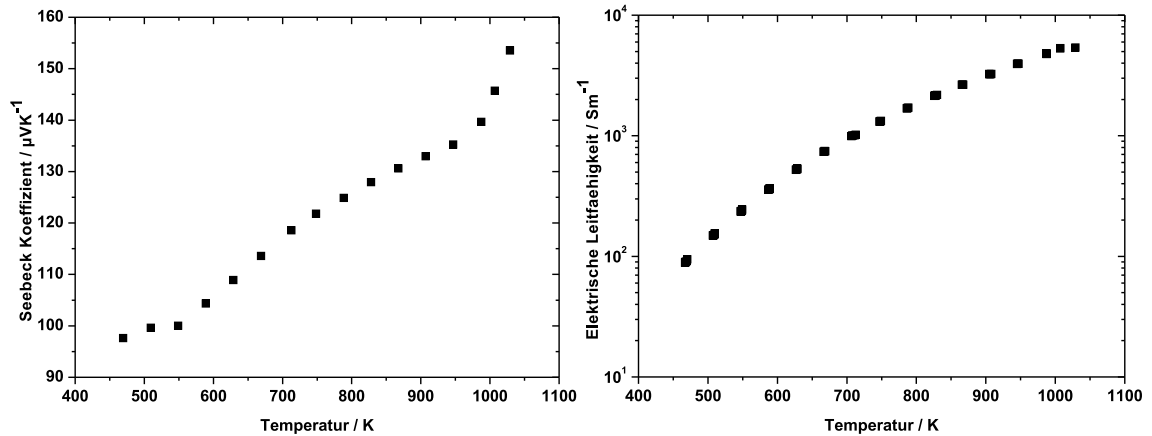


Abbildung 3.119: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits

Der Power-Faktor fällt, bedingt durch die geringe elektrische Leitfähigkeit mit maximal $0,13 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$, ebenfalls gering aus (Abb. 3.120).

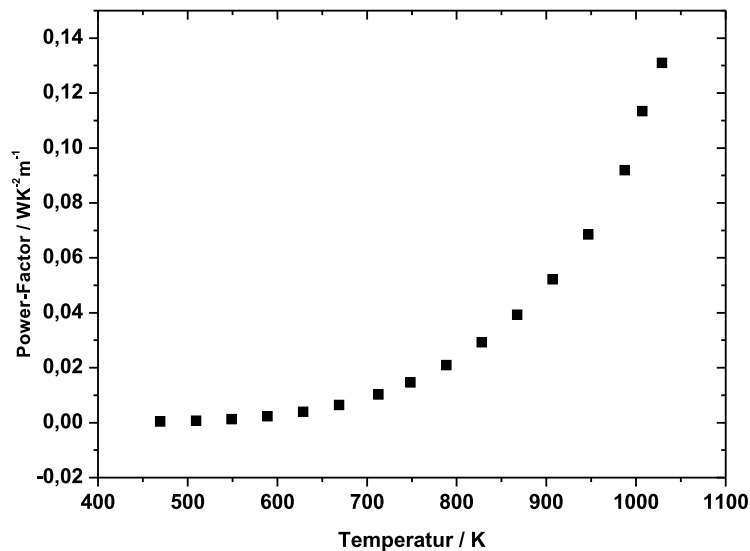


Abbildung 3.120: Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits

3.4.5 Schlußfolgerungen zu den Eigenschaften von Kompositen des MB_{66} -Strukturtyps

Es wurde versucht, borreiche Komposite mit MB_{66} herzustellen. Im Falle von Dysprosium- und Thuliumborid scheint es nach der Auswertung der mittels Rietveld-Methode verfeinerten Pulverdiffraktogramme darüber hinaus wahrscheinlich, dass zusätzliches Dysprosium beziehungsweise Thulium in MB_{66} eingebaut werden konnte. Eine abschließende Aussage ob tatsächlich mehr Metall eingelagert wurde als der Formel MB_{66} entspricht, kann mittels Pulverdiffraktometrie nicht gegeben werden. Dafür würde sich die diffraktometrische Untersuchung von Einkristallen anbieten. In allen Fällen wurden aufgrund des hohen Metallgehalts in dem Gemenge der Ausgangsstoffe Komposite aus MB_{66} und metallreicheren Boriden gebildet, und zwar Gadoliniumhexaborid bzw. Yttrium-, Dysprosium- und Thuliumdodecaborid. Die Anteile der Hexa-, bzw. Dodecaboride liegen bei den Umsetzungen mit Yttrium und Gadolinium bei etwa 30 %. Bei den Dysprosium- und Thuliumkompositen beträgt der Anteil des Dodecaborids nur etwa 25 %.

Vergleicht man die thermoelektrischen Eigenschaften, so sieht man, dass in allen Fällen der höhere Metallgehalt in den Ausgangsstoffen positive Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit der Komposite hat (Abb. 3.121 (rechts)). Die höchste elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen zeigt dabei das dysprosiumhalti-

ge Produkt. Bei dem Vergleich der Seebeck-Koeffizienten fällt auf, dass diese für die Thulium- als auch die Dysprosiumhaltigen Komposite in verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedliche, temperaturabhängige Steigungen aufweisen. Die höchsten Werte mit über $150 \mu\text{VK}^{-1}$ erreicht dabei das Thulium-dotierte Komposit (Abb. 3.121 (links)). Der Vergleich zeigt auch den typischen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten: Erhöht man durch Dotierung die elektrische Leitfähigkeit, sinkt der Seebeck-Koeffizient. (Abb. 3.122).

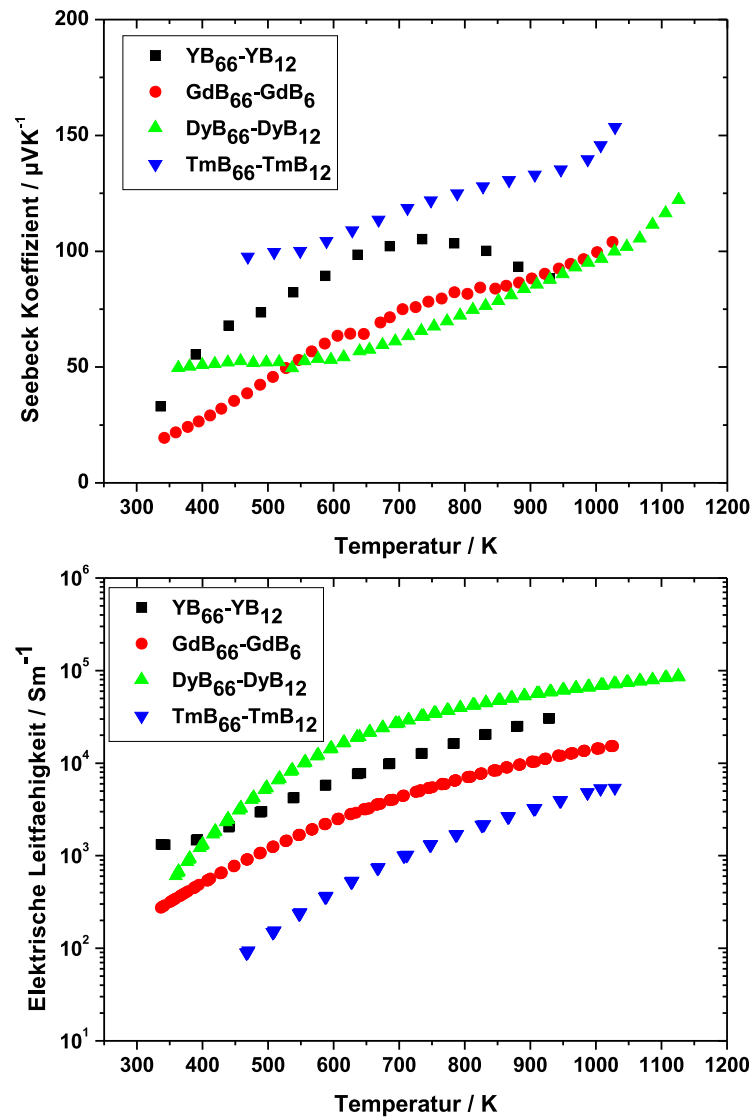


Abbildung 3.121: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (oben) und der elektrischen Leitfähigkeit (unten) der untersuchten Komposite

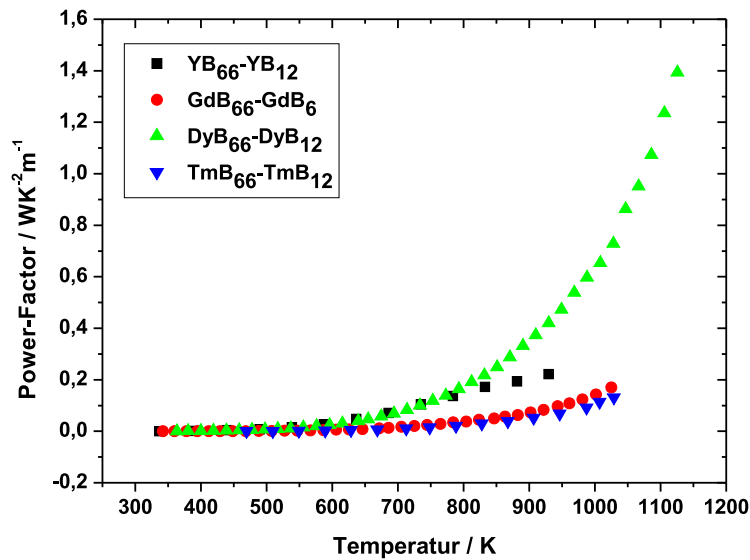


Abbildung 3.122: Vergleich der Power-Faktors aller untersuchten MB_{66} -Komposite

Die mikroskopische Untersuchung des Dysprosium-Komposits zeigt bläuliche Kristallite in einer homogenen Matrix. Es scheint, dass die DyB_{12} -Kristallite Ladungsträger in die Probe einbringen, ohne selbst den Seebeck-Koeffizienten stark negativ zu beeinflussen. Die Matrix aus DyB_{66} hält die thermische Leitfähigkeit trotz des relativ großen Anteils an metallischem DyB_{12} niedrig.

3.5 Scandiumdodecaborid ScB_{12}

3.5.1 Stand der Literatur

Die meisten Dodecaboride MB_{12} ($\text{M} = \text{Y}, \text{Zr}, \text{SE}, \text{Ac-Lr}$) - mit der Ausnahme von AlB_{12} -Phasen - kristallisieren im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Der Gitterparameter reicht von $a = 7,40 \text{ \AA}$ bei ZrB_{12} bis $a = 7,473 \text{ \AA}$ bei UB_{12} . Ursprünglich wurde angenommen, ScB_{12} kristallisiere ebenfalls mit dieser kubischen Struktur [125]. Kurz danach wurde herausgefunden, dass ScB_{12} jedoch im tetragonalen Kristallsystem mit $a \approx 5,22 \text{ \AA}$ und $c \approx 7,35 \text{ \AA}$ kristallisiert [123]. Obwohl diese Tatsache beinahe ein halbes Jahrhundert bekannt ist, gelang bisher keine Strukturverfeinerung dieser Phase. Einkristalle dieser Verbindung scheinen nicht zugänglich zu sein. Die bislang erhaltenen Kristalle sind entlang der (111)-Fläche verzwillingt. Die pseudo-kubische Kristallsymmetrie verschleiert die tatsächliche tetragonale Struktur [123]. Durch Zugabe geringer Mengen an Zirkonium, Yttrium, Lanthanide oder Actinide lässt sich ScB_{12} anscheinend im kubischen Kristallsystem stabilisieren, was möglicherweise ein Grund dafür ist, dass diese Kristallsymmetrie anfänglich für ScB_{12} ebenfalls angenommen wurde [126].

3.5.2 Synthese

Hochreines Bor (99,998%) und Scandium (Smart-Elements, 99,99%) wurden im Mengenverhältnis 12:1 fünf Minuten in einer Kugelmühle vermischt, zu einem Pressling verarbeitet und unter 800 mbar Unterdruck im elektrischen Lichtbogenofen bei ca. 3300 K aufgeschmolzen. Das nach dem Abkühlen erhaltene mikrokristalline Agglomerat wurde erneut 20 Minuten in der Kugelmühle zu einem feinen Pulver gemahlen, in einen Bornitrid-Tiegel gegeben und mit einem Tantal-Außentiegel zusammen in den Reaktor des Hochfrequenzofens überführt. Zur Erhöhung der Kristallinität wurde das Pulver zwölf Stunden unter Argon bei 1800 °C erhitzt.

3.5.3 Charakterisierung und Struktur

Das danach erhaltene Pulver wurde mittels Synchrotronbeugung⁶ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,999615 \text{ \AA}$ untersucht. Das resultierende Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.123) zeigt, dass die Hauptphase im tetragonalen Kristallsystem mit $a = 5,2367(1) \text{ \AA}$ und $b = 7,3595(1) \text{ \AA}$ indiziert werden kann. Die tetragonale a -Achse

⁶ Beamline B2 HASYlab, DESY, Hamburg

beträgt ungefähr $\sqrt{\frac{1}{2}}$ des zuvor veröffentlichten Gitterparameters a , der für kubisches ScB_{12} angegeben wurde. Daher ist das Zellvolumen der tetragonalen Phase gegenüber der kubischen um die Hälfte reduziert und es ergibt sich $Z=2$ anstelle $Z=4$.

Das Strukturmodell im tetragonalen Kristallsystem konnte vom kubischen MB_{12} -Strukturtyp abgeleitet werden. Die Rietveldverfeinerung gelang in der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) unter Berücksichtigung von ScB_2 als Nebenprodukt mit einem Anteil von ca. 1,8 %. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretisch berechnetem Diffraktogramm ist sehr gut und die Anpassung ergibt zufriedenstellende Gütefaktoren. Die strukturellen Daten sind in Tabelle 3.34 aufgeführt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabellen 3.36, 3.37.

Tabelle 3.34: Meß- und Strukturdaten von ScB_{12}

Summenformel	ScB_{12}
Diffraktometer	Synchrotron Beamline B2 (HASYlab)
Wellenlänge [Å]	0,999615
Temperatur [K]	293
Max. 2θ [°]	65
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Zellparameter	$a = 5,2367(1) \text{ Å}$ $b = 7,3595(1) \text{ Å}$
Zellvolumen	$201,819(9) \text{ Å}^3$
R_{exp}	28,54
R_{wp}	29,58
R_{p}	22,94
GOF	1,04
Parameter Gitter/Struktur	14
Parameter Untergrund	10
Parameter Profil	4
Parameter sonstige	6

Borreiche Boride bilden in vielen Strukturen, wie zum Beispiel α - und β -rhomboedrischem Bor, Borcarbid und vielen weiteren Boriden, Ikosaeder aus zwölf Boratomen. Seltener kommen Kuboktaeder aus zwölf Boratomen wie in kubischen

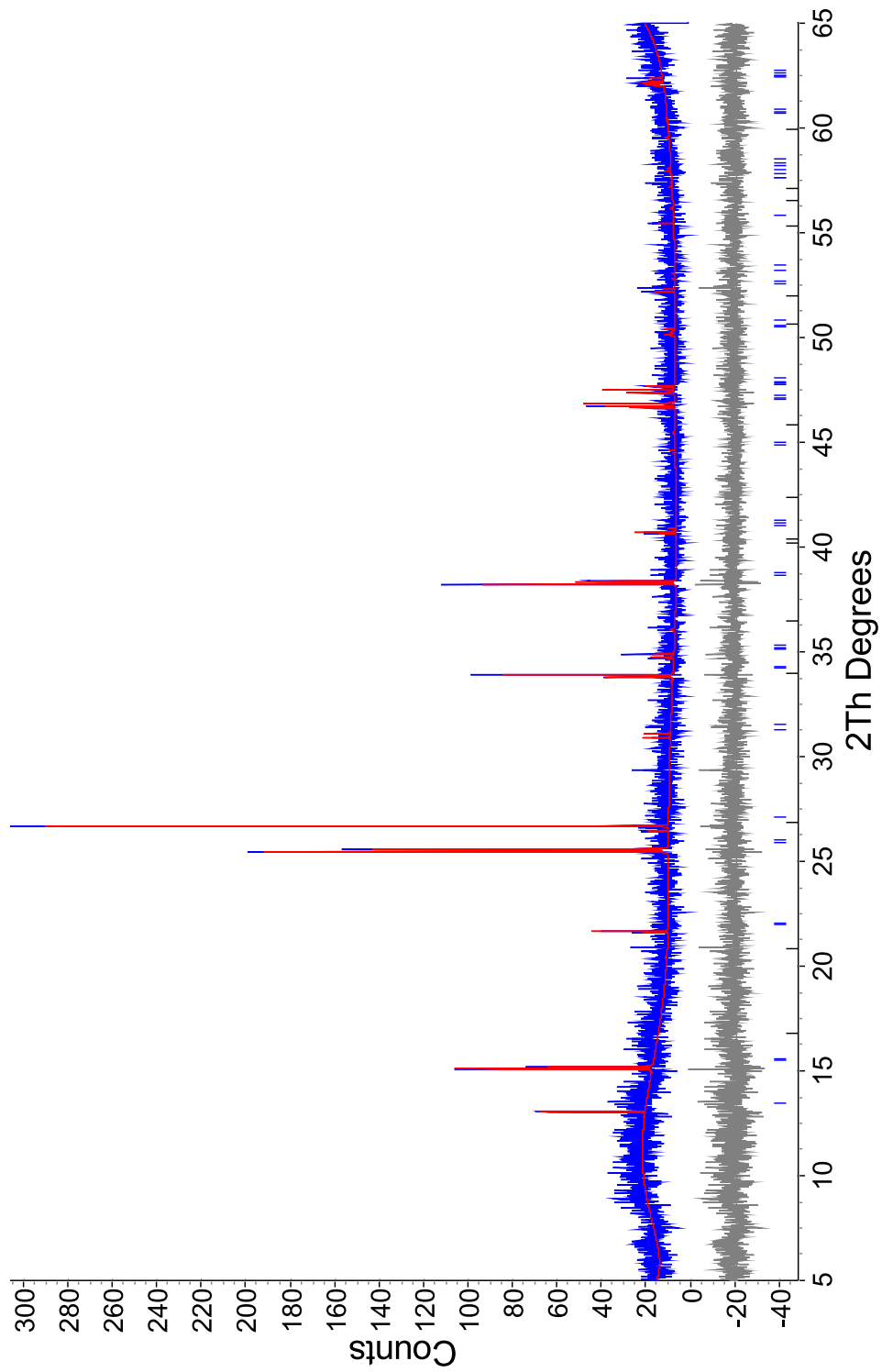


Abbildung 3.123: Beugungsdiagramm von ScB₁₂

Tabelle 3.35: Atomlagen von ScB_{12}

Lage	Mult.	x/a	y/b	z/c	Besetzungsparam.	B_{eq}
Sc1	$2b$	0,5	0,5	0	1	2,5(4)
B1	$16m$	0,166(2)	0,166(2)	0,170(2)	1	2,2(5)
B2	$8i$	0,332(5)	0	0	1	1,8(6)

Tabelle 3.36: Ausgewählte Abstände von ScB_{12}

Atom 1	Position	Atom 2	Position	Abstand / Å
Sc1	x y z	B1	-0,5+y -0,5+x 0,5-z	2,719(2)
Sc1	x y z	B2	y 1-x z	2,758(3)
B2	x y z	B2	2-x 1-y z	1,735(1)
B2	x y z	B2	1-y x z	2,476(2)
B1	x y z	B2	1-y x z	1,762(2)
B1	x y z	B1	1-x 1-y z	2,456(2)
B1	x y z	B1	y x -z	2,508(3)
B1	x y z	B1	1-y x z	1,737(2)

Tabelle 3.37: Ausgewählte Winkel von ScB_{12}

At. 1	Pos.	At. 2	Pos.	At. 3	Pos.	Winkel / °
B1	y 1-x z	B2	x y z	B1	x y z	59,04(6)
B1	y 1-x z	B1	x y z	B2	x y z	60,48(6)
B1	y 1-x z	B1	x y z	B1	1-y x z	90,000
B1	y 1-x z	B2	x y z	B1	x 1-y -z	90,74(6)
B1	x 1-y -z	B2	x y z	B2	2-x 1-y z	120,05(4)
B1	x 1-y -z	B2	x y z	B1	x y z	119,90(6)
B1	y 1-x z	B1	x y z	B2	1-y x z	120,10(7)
B2	y 1-x z	B2	x y z	B2	1-y x z	90,000
Sc1	1-y x z	B2	x y z	B1	y 1-x z	71,9(4)
Sc1	$-1/2+x \ 1/2+y \ -1/2+z$	Sc1	x y z	Sc1	$-1/2+x \ 1/2+y \ 1/2+z$	89,64(1)
Sc1	$1/2+x \ 3/2+y \ 3/2+z$	Sc1	x y z	Sc1	$-1/2+x \ 3/2+y \ 1/2+z$	119,79(1)

Dodecaboriden MB_{12} vor. Sowohl bei Ikosaedern als auch Kuboktaedern können die elektronischen Verhältnisse nach den WADE'schen Regeln berechnet werden. Eine closo-Struktur benötigt $n+1$ Gerüstelektronenpaare, also $2n+2$ Gerüstelektronen. Zwölf Boratome verfügen über insgesamt 36 Valenzelektronen, von denen 26 für die Gerüstbildung benötigt werden. Es bleiben also weitere zehn Elektronen für Bindungen zwischen den Boratom-Ikosaedern beziehungsweise -Kuboktaedern übrig. In Strukturen, in denen die Ikosaeder jeweils mit zwölf weiteren verknüpft sind, werden entsprechend sechs reguläre 2-Zentrenbindungen ausgebildet für die sechs Elektronen benötigt werden. Weitere sechs Bindungen werden über 3-Zentrenbindungen realisiert, für die $\frac{2}{3} \cdot$ sechs Elektronen, also vier Elektronen benötigt werden.

Die Struktur von tetragonalem ScB_{12} weist ebenfalls Kuboktaeder auf, die jedoch verzerrt sind. So sind die B-B-Abstände innerhalb eines Kuboktaeders mit 1,74(1) Å und 1,76(1) Å und zwischen den Kuboktaedern mit 1,71(2) Å und 1,74(4) Å - gegenüber einem Abstand von 1,754 Å innerhalb eines Kuboktaeders und 1,669 Å zwischen den Kuboktaedern in einem theoretischen kubischen ScB_{12} - deutlich verzerrt (Abb.3.124).

Sowohl die Scandiumatome als auch die Boratom-Kuboktaeder spannen Oktaeder auf, in deren Lücken die jeweils andere Spezies liegt.

3.5.4 Diskussion und strukturelle Überlegungen

Mittels DFT-Berechnungen⁷ erhält man die in Abbildungen 3.125 a und b gezeigten Bandstrukturen für tetragonales ScB_{12} und hypothetisches kubisches ScB_{12} ⁸. Wie aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bereits bekannt, handelt es sich bei ScB_{12} um einen metallischen Kaltleiter ohne Bandlücke. Das bestätigt ebenfalls das Zustandsdichte-Diagramm (Density of States / DOS), in dem in beiden Fällen am Fermi-Niveau Zustandsdichten auftreten (Abb. 3.126)

Die Diagramme zeigen keine gravierenden Unterschiede, so dass die Erklärung, warum ScB_{12} im Gegensatz zu anderen MB_{12} -Verbindungen tetragonal kristallisiert, nicht aus der elektronischen Struktur abgeleitet werden kann.

Es ist denkbar, dass die Größe des Scandiumatoms die Verzerrung der Struktur bedingt. Vergleicht man die bekannten Metalldodecaboride fällt auf, dass Scandium mit 1,70 Å den kleinsten Atomradius der Metalle aufweist (Abb. 3.127 (links)). Es

⁷ Dichtefunktionaltheorie, Programm FPLO

⁸ Zur besseren Vergleichbarkeit der Diagramme wurde die kubische Zelle in eine tetragonale umgerechnet

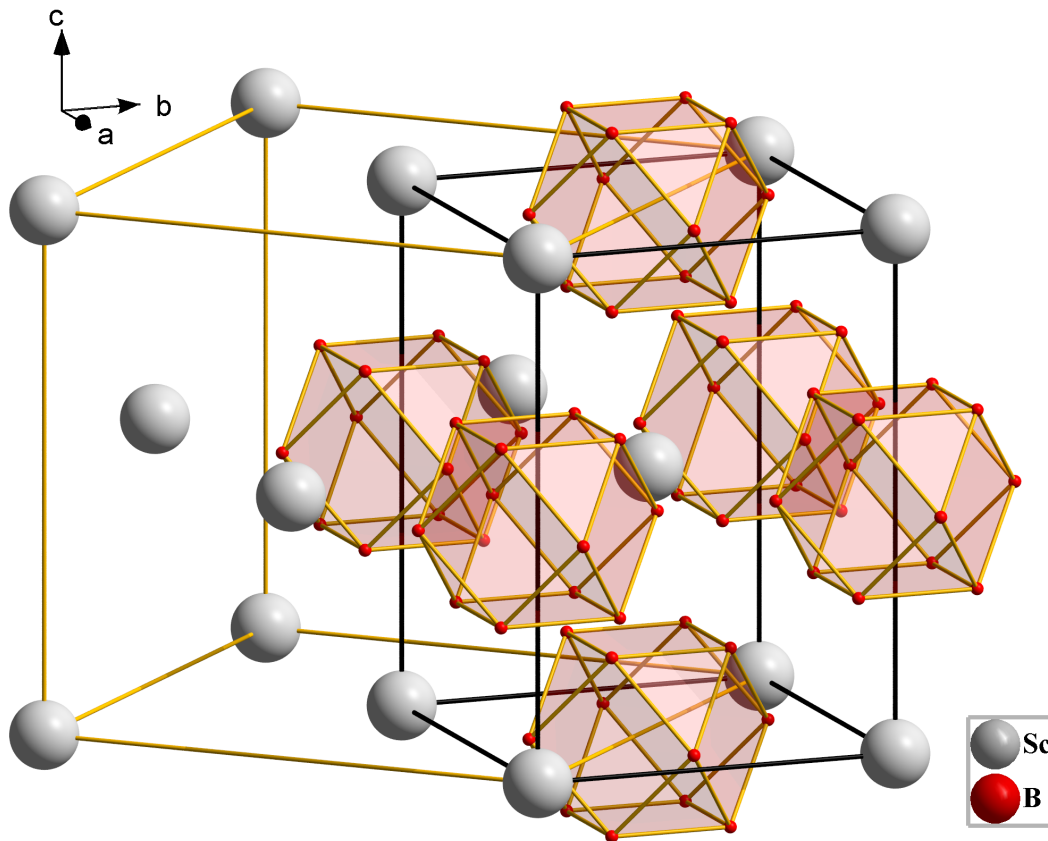


Abbildung 3.124: Struktur von tetragonalem ScB_{12} mit eingezeichneter kubischer Zelle

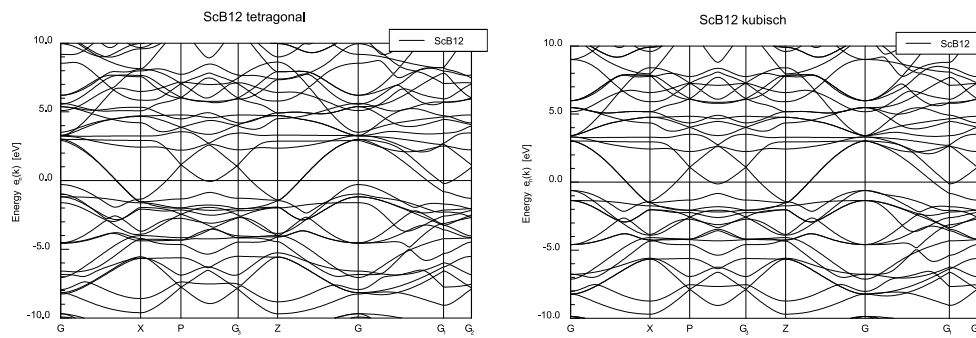


Abbildung 3.125: Bänderdiagramme aus DFT-Berechnungen der (a) tetragonalen ScB_{12} -Struktur (links) und (b) der kubischen ScB_{12} -Struktur (rechts)

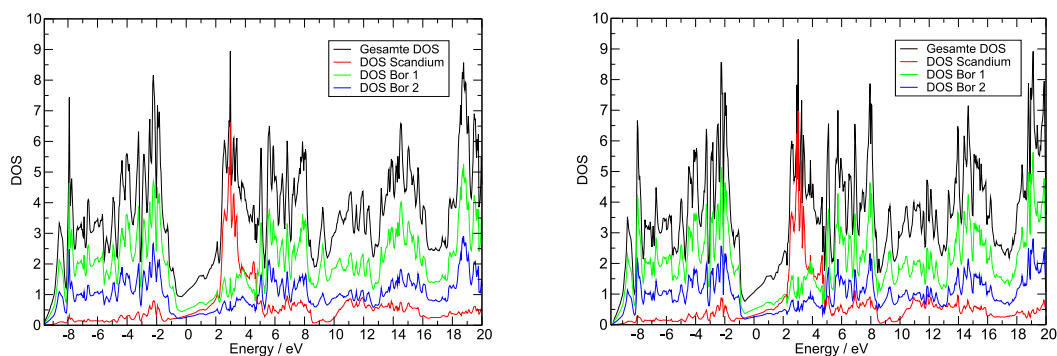


Abbildung 3.126: Density of States (DOS) aus DFT-Berechnungen der (a) tetragonalen ScB_{12} -Struktur (links) und (b) der kubischen ScB_{12} -Struktur (rechts)

wird gefolgt von Zirkonium mit $1,74 \text{ \AA}$. Beobachtet man die Ionenradien, hat es mit $0,88 \text{ \AA}$ (+III) den zweit kleinsten Ionenradius nach Zirkonium mit $0,86 \text{ \AA}$ (+IV) (Abb. 3.127 (rechts)).

Betrachtet man nun die Bor-Boratom-Abstände sowohl zwischen, als auch innerhalb der Kuboktaeder, so fällt auf, dass kubisches Zirkoniumdodecaborid mit $1,679 \text{ \AA}$ zwischen den Kuboktaedern einen für Festkörper sehr kleinen Boratom-Abstand aufweist. In Festkörpern wie Diboriden, Tetraboriden, Hexaboriden, (anderen) Dodecaboriden sowie den borreichsten β -Bor-Verbindungen und Verbindungen vom MB_{66} -Typ liegen die Bor-Boratom-Abstände alle zwischen $1,70 \text{ \AA}$ und $1,82 \text{ \AA}$. Kristallisierte Scandiumdodecaborid mit der kubischen Struktur, träten Bor-Boratom-Abstände von lediglich $1,669 \text{ \AA}$ auf. Es ist also möglich, dass die Anordnung der Dodecaeder verzerrt, um solch kleine Bor-Boratom-Abstände zu umgehen. Im tetragonalen Scandiumdodecaborid wird, wie in Tabelle 3.36 aufgeführt, kein Bor-Boratom-Abstand kleiner $1,71(2) \text{ \AA}$ gefunden.

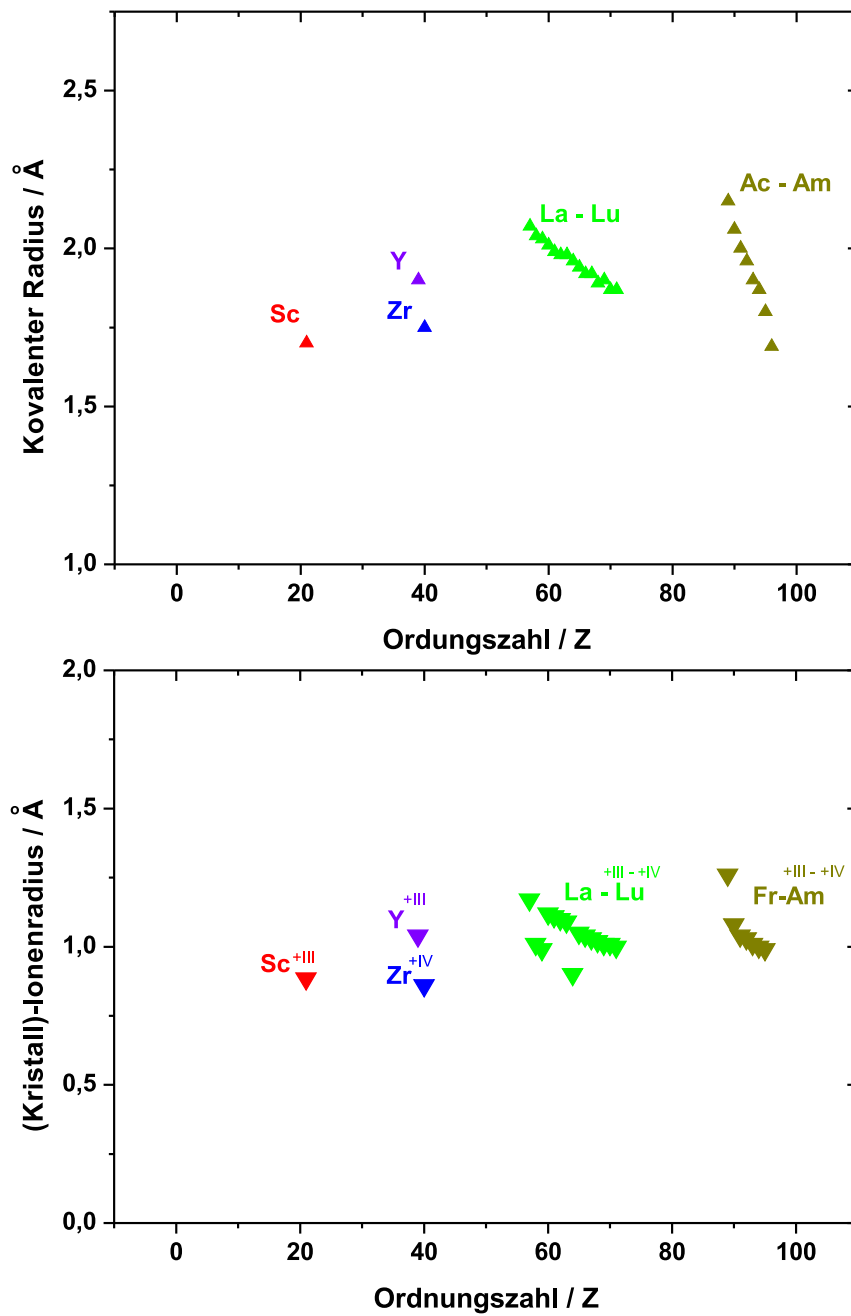


Abbildung 3.127: Atomradien (oben) [127] und Ionenradien [128] (unten) der Metalle, die Dodecaboride bilden (bei natürlicher Oxidationsstufe)

4 Zusammenfassung und Ausblick

Thermoelektrische Materialien sind, aufgrund ihres potenziellen Einsatzes zur Energieumwandlung, interessante Verbindungen. Dabei werden Materialien mit hohen Seebeck-Koeffizienten, hoher elektrischer Leitfähigkeit und niedriger Wärmeleitfähigkeit gesucht.

Elementares Bor in der β -rhomboedrischen Modifikation besitzt einen sehr hohen Seebeck-Koeffizient und eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit ist ebenfalls gering, kann aber durch Dotierung mit Metallen erfolgreich erhöht werden. Je nach Metallanteil entstehen bei der Synthese bei ausreichend hohen Temperaturen Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor, borreiche Boride des Typs MB_{66} , Dodecaboride, Hexaboride, Tetraboride, Diboride und deren Mischungen.

Es hat sich dabei gezeigt, dass die Einlagerung von Scandium in β -Bor zu guten thermoelektrischen Eigenschaften mit einem Gütewert ZT von etwa 0,5 bei 1400 K führt. Ebenfalls erhält man einen für Boride hohen Gütewert von 0,56 bei 1130 K für ein Komposit aus fein verteiltem, mikrokristallinem Dysprosiumdodecaborid in einer Matrix aus DyB_{66} .

Für die borreichen Boride vom β -Bor- oder dem MB_{66} -Strukturtyp besteht ein Zusammenhang zwischen Metallatom-Lage im Kristall, Dotierungsgrad und resultierenden thermoelektrischen Eigenschaften. Dabei ist bei den Einlagerungsverbindungen von β -Bor der Einbau von Metallatomen auf der 6c-Lage mit $x, y = 0$ und $z \approx 0,23 \text{ \AA}$ für die thermoelektrischen Eigenschaften vorteilhaft, wie bei Dotierungen mit Scandium, Mangan und Kupfer gezeigt werden konnte. Im Falle der MB_{66} -Boride führt der Versuch, einen höheren Dotierungsgrad zu erreichen, immer zur Bildung von Dodeca- oder Hexaboriden. Diese können bei günstiger Verteilung die elektrische Leitfähigkeit drastisch erhöhen und dennoch nur geringen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten nehmen. Die thermoelektrischen Gütewerte dieser Boride liegen in der Nähe des Gütewerts von Borcarbid, welches als das bislang beste Thermoelektrikum auf Bor-Basis gilt.

Für technische Anwendungen ist es nachteilig, dass der Temperaturverlauf des Power-Faktors bzw. ZT -Wertes einen nahezu exponentiellen Anstieg zeigt. Das be-

deutet, dass ein thermoelektrischer Generator auf der kalten Seite mit vergleichsweise hohen Temperaturen betrieben werden müsste, was zu einer kleinen Temperaturdifferenz zwischen der Heiß- und Kaltseite führen würde. Der Gesamt-Wirkungsgrad wäre im großen Maße vom Carnot-Wirkungsgrad begrenzt.

Ein ebenfalls sehr hoher ZT-Wert von ca. 0,5 bei 800 K wurde für ein Komposit aus Erbiumdiborid, -tetraborid und -dodecaborid gefunden. Der ZT-Wert ist über einen großen Temperaturbereich konstant und hat hohe Werte. Interessant ist dabei, dass die Einzelkomponenten Erbiumdiborid, -tetraborid und -dodecaborid jeweils Seebeck-Koeffizienten um $0 \mu\text{V/K}$ haben und daher nahezu keinen thermoelektrischen Effekt aufweisen. Das Komposit aus diesen drei Komponenten hingegen besitzt Seebeck-Koeffizienten bis $-70 \mu\text{VK}^{-1}$.

Unter den n-halbleitenden Boriden mit hohen Wirkungsgraden sind weiterhin die Erdalkalimetallhexaboride Spitzenreiter. Dabei kann der ZT-Wert durch Synthese ternärer Boride leicht erhöht werden. Die Mischung von $\text{Ca}_{\approx 0,5}\text{Ba}_{\approx 0,5}\text{B}_6$ zeigt bei hohen Temperaturen halbleitendes Verhalten. Dabei spielt der sich mit steigender Temperatur ändernde z -Parameter der Boratom-Lage die entscheidende Rolle.

In dieser Arbeit wurden erstmals thermoelektrische Eigenschaften für zahlreiche bekannten Boride beschrieben. Da sich die thermoelektrischen Eigenschaften von Kompositen der Boride, wie sie in dieser Arbeit entstanden sind, als interessant herausgestellt haben, eröffnet sich ein neues Feld für die Untersuchung an Borverbindungen. Dabei sollte vor allem das Verständnis der Zusammensetzung und Phasenverteilung solcher Komposite und die Auswirkung auf die Eigenschaften im Vordergrund stehen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Thermodiffusion von Ladungsträgern (im Bild Elektronen) ohne Temperaturgradient (oben) und Thermodiffusion von Ladungsträgern (Elektronen) mit Temperaturgradient (unten)	5
2.2	Energieverteilung der Elektronen im Leiter mit Temperaturgradient .	6
2.3	Schema eines Elektrons im Leiter mit Temperaturgradient	6
2.4	Si-Halbleiter a: n-Dotierung durch P b: p-Dotierung durch B	9
2.5	Schematischer Aufbau eines thermoelektrischen Generators	10
2.6	Serielle Schaltung vieler kleiner Thermogeneratoren	10
2.7	Schema eines gestapelten Thermogenerators	10
2.8	Der Carnot Prozess im TS-Diagramm	14
2.9	Der Radioisotopen-Thermogenerator der Raumsonde Cassini [2] . . .	15
2.10	Schematische Darstellung eines Induktors aus Kupfer (Feldlinien in schwarz dargestellt) (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition) .	18
2.11	Schematischer Aufbau des verwendeten Hochfrequenz-Induktionsofens mit luftgeköhltem Reaktor 1. Hochfrequenzgenerator 2. Außenkreis 3. Induktor 4. Quarzglasreaktor 5. Radiallüfter (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition)	19
2.12	Schematischer Aufbau des HF-Reaktors [12]	22
2.13	Schematischer Aufbau des Reaktorkopfs (Erstellt mit QCAD 2.0) . .	23
2.14	Elektrischer Lichtbogenofen (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition)	25
2.15	Elektrischer Lichtbogenreaktor (Erstellt mit QCAD 2.0)	27
2.16	Schematische Darstellung eines Kupferbechers des Lichtbogenofens [12]	28
2.17	Schematischer Aufbau einer Metalldestillations-Apparatur (Erstellt mit QCAD 2.0)	29
2.18	Interferenzmuster am Beispiel zweier benachbarter Atome	31
2.19	Beugung im Gitter	32

2.20	Geometrische Darstellung des BRAGG'schen Gesetzes	32
2.21	1. Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers mit DEBYE-SCHERRER-Geometrie 2. Kupferstrahlung trifft auf die Probe im rotierenden Plattenhalter 3. Durch konstruktive Interferenz entsteht ein, bzw. 4. zwei Lauekegel welche vom Detektor entlang 2θ aufgenommen werden (Erstellt mit AutoCAD 2012 Student Edition) . . .	34
2.22	Aufbau des Rasterelektronenmikroskops [19]	37
2.23	Linseis LSR-3	38
2.24	Schematische Darstellung der Vierleitermessung	39
2.25	Messprinzip zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten	40
2.26	Schematische Darstellung eines Laserflash LFA 1600	41
2.27	Messprinzip des Laserflash LFA 1600	42
3.1	Thermoelektrische Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen [30]	44
3.2	ZT-Wert von mit Thallium dotiertem Bleitellurid $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ [8] .	45
3.3	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ [8]	45
3.4	Gemittelte Z- und ZT-Werte für Borcarbid der ungefähren Zusammensetzung $\text{B}_{4,1}\text{C}$ [47]	47
3.5	Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient für Borcarbid und dotierte Borcarbide [47]	48
3.6	Seebeck-Werte (links) und elektrische Leitfähigkeit (rechts) von β -rhomboedrischem Bor und Borcarbid [51]	49
3.7	Seebeck-Werte (links) und elektrische Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Mg}_2\text{B}_{105}$ [51]	49
3.8	Seebeck-Koeffizienten (links) und elektrische Leitfähigkeiten (rechts) einiger Hexaboride [51]	51
3.9	Seebeck-Koeffizienten (links oben) und elektrische Leitfähigkeiten (links unten) und thermische Leitfähigkeit von $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ [56]	52
3.10	ZT Werte von $(\text{Ca},\text{Sr})\text{B}_6$ in verschiedenen Zusammensetzungen [56] .	52
3.11	Elektrischer Widerstand (links) und Seebeck-Koeffizienten (rechts) von YB_{66} [60]	53
3.12	Power-Faktor von YB_{66} [60]	54
3.13	Isolierte B_{84} -Einheit	56
3.14	Darstellung der B_{28} -Einheiten, sowie der drei Metallatompositionen .	57

3.15 Vereinfachte schematische Darstellung der Struktur von Einlage- rungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor	58
3.16 Phasendiagramm Scandium-Bor [69]	61
3.17 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$	62
3.18 Oben: Sekundärelektronen-Aufnahme (links) und Rückstreu- Aufnahme (rechts) von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$ Unten: Elementverteilung von Bor (links) und Scandium (rechts) auf der Probenoberfläche	62
3.19 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$	63
3.20 Temperaturabhängigkeit und thermische Leitfähigkeit des Power- Faktors von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$	64
3.21 Bandlücken von $\text{Sc}_{11}\text{B}_{305,1}$	64
3.22 Phasendiagramm Vanadium-Bor [73]	65
3.23 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{V}_{6,12}\text{B}_{306,4}$	66
3.24 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{V}_{6,12}\text{B}_{306,4}$	67
3.25 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{V}_{9,34}\text{B}_{309,91}$	68
3.26 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{V}_{9,34}\text{B}_{309,91}$	68
3.27 Rietveld-Anpassung eines borreichen Gemenges aus Vanadium und Bor 1:25	70
3.28 Oben: Rastermikroskopische Abbildung der polierten Vanadiumborid Oberfläche (links) und Elementverteilung von Bor (rechts) Unten: Elementverteilung von Vanadium	70
3.29 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von " VB_{25} "	71
3.30 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von " VB_{25} "	71
3.31 Phasendiagramm Chrom-Bor [79]	72
3.32 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$	73
3.33 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$	74
3.34 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$	74
3.35 Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktgemen- ges aus Chrom und Bor im Verhältnis 1:33 unter Verwendung des $\text{Cr}_{7,55}\text{B}_{309,91}$ -Strukturmodells	75

3.36	Röntgenpulverdiffraktogramm einer borreichen Mischung aus Chrom und Bor " CrB_{33} "	77
3.37	Elementverteilung von Bor (links) und Chrom (rechts) auf der Probenoberfläche von $\text{Cr}_{10,34}\text{B}_{312,34}$	77
3.38	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Cr}_{9,42}\text{B}_{309,18}$	79
3.39	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Cr}_{9,42}\text{B}_{309,18}$	80
3.40	Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes von Chrom und Bor im Verhältnis 1:25	81
3.41	Elementverteilung von Chrom und Bor	82
3.42	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von CrB_{25}	82
3.43	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von CrB_{25}	83
3.44	Phasendiagramm Mangan-Bor [83]	84
3.45	Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33	85
3.46	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33	86
3.47	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des Produktes der Umsetzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33	86
3.48	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von Mn:B 1:24	87
3.49	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von Mn:B 1:24	88
3.50	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des Reaktionsgemenges von Mangan und Bor im Verhältnis 1:20	89
3.51	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von Mangan: Bor im Verhältnis 1:20	89
3.52	Phasendiagramm Nickel-Bor [87]	90
3.53	Röntgenpulverdiffraktogramm von borreichem Nickelborid $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$	91
3.54	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$	92
3.55	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Ni}_{6,4}\text{B}_{312,6}$	92
3.56	Phasendiagramm Kupfer-Bor [92]	93

3.57	Röntgenpulverdiffraktogramm von borreichem Kupferborid $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$	94
3.58	links oben: REM Abbildung der Probenoberfläche von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$, oben rechts: Elementverteilung von Bor und Kupfer (unten links)	95
3.59	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$	96
3.60	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Cu}_{12,4}\text{B}_{311,8}$	96
3.61	Vergleich der Seebeck-Koeffizienten (oben) und Vergleich der elektri- schen Leitfähigkeiten (unten) der untersuchten Einlagerungsverbin- dungen von β -Bor zwischen 300 K und 1050 K	98
3.62	Vergleich des Power-Faktors der untersuchten Einlagerungsverbin- dungen von β -Bor zwischen 300 K und 1050 K	100
3.63	Elemente, die Literaturangaben zufolge Hexaboride bilden sollen (grau hervorgehoben)	103
3.64	Struktur eines Metall-Hexaborids MB_6	104
3.65	Auftragung der Gitterparameter a gegen die Zusammensetzung x für $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	106
3.66	Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_6 (Nr. 1)	107
3.67	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 2)	109
3.68	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 3)	109
3.69	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 4)	110
3.70	Röntgenpulverdiffraktogramm von BaB_6 (Nr. 5)	110
3.71	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ (Nr. 3)	111
3.72	Guinier-Simulation der Hochtemperatur-Messung von $\text{Ca}_{\approx 0,5}\text{Ba}_{\approx 0,5}\text{B}_6$	112
3.73	Mittels Rietveldverfeinerung ermittelter z -Parameter für die Hochtemperaturmessung von $\text{Ca}_{\approx 0,5}\text{Ba}_{\approx 0,5}\text{B}_6$	113
3.74	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	114
3.75	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	114
3.76	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	115
3.77	Phasendiagramm Gadolinium-Bor [103]	116
3.78	Röntgenpulverdiffraktogramm von GdB_6	117
3.79	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von GdB_6	118
3.80	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von GdB_6	118
3.81	Phasendiagramm Erbium-Bor [109]	119

3.82	Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}	120
3.83	Oben: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktgemenges der Umsetzung von Erbium und Bor im Verhältnis 1:6 (links) und die Elementverteilung von Bor (rechts) Unten: Elementverteilung von Erbium	121
3.84	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) eines Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}	122
3.85	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors einer Mischung aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}	122
3.86	Temperaturleitfähigkeit (links) und Wärmeleitfähigkeit (rechts) eines Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}	123
3.87	Temperaturabhängigkeit der ZT-Werte eines Komposits aus ErB_2 , ErB_4 und ErB_{12}	124
3.88	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von ErB_2	124
3.89	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von ErB_2	125
3.90	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von ErB_4	125
3.91	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von ErB_4	126
3.92	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von ErB_{12}	126
3.93	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von ErB_{12}	127
3.94	Phasendiagramm Thulium-Bor [114]	128
3.95	Röntgenpulverdiffraktogramm einer Mischung aus TmB_4 und TmB_{12}	129
3.96	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des Produktgemenges aus Thulium und Bor im Verhältnis 1:6	130
3.97	Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des Produktgemenges aus Thulium und Bor im Verhältnis 1:6	130
3.98	Ein Superikosaeder $(\text{B}_{12})_{12}\text{B}_{12}$ mit 156 Boratomen	134
3.99	Eine B_{80} -Einheit mit 42 Boratomen	135
3.100	Vereinfachte Darstellung von MB_{66}	135
3.101	Phasendiagramm Yttrium-Bor	137

3.102 Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges aus YB_{66} und YB_{12} .	139
3.103 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) von YB_{66} - YB_{12}	139
3.104 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von YB_{66} - YB_{12}	140
3.105 Röntgenpulverdiffraktogramm des Komposits aus GdB_{66} und GdB_6 .	141
3.106 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des GdB_{66} - GdB_6 -Komposits . . .	142
3.107 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors von GdB_{66} - GdB_6	143
3.108 Phasendiagramm Dysprosium-Bor [114]	144
3.109 Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges aus DyB_{66} und DyB_{12}	145
3.110 Vergleich der simulierten Pulverdiffraktogramme von DyB_{66} , DyB_{54} und DyB_{33}	146
3.111 Mikroskopische Aufnahme des DyB_{66} - DyB_{12} -Komposits bei 100-facher Vergrößerung mit ca. 0,05 mm großen kristallinen Einschlüssen	147
3.112 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des DyB_{66} - DyB_{12} -Komposits	148
3.113 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des DyB_{66} - DyB_{12} -Komposits	148
3.114 Temperaturleitfähigkeit (oben links), Wärmeleitfähigkeit (oben rechts) und Wärmekapazität (unten) des Komposits von DyB_{66} und DyB_{12}	149
3.115 Gütewerte ZT des Komposits aus DyB_{66} und DyB_{12}	150
3.116 Seebeck-Koeffizienten von DyB_{66} - DyB_{12}	150
3.117 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von DyB_{12}	151
3.118 Röntgenpulverdiffraktogramm des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits	153
3.119 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits . . .	154
3.120 Temperaturabhängigkeit des Power-Faktors des TmB_{66} - TmB_{12} -Komposits	155
3.121 Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (oben) und der elektrischen Leitfähigkeit (unten) der untersuchten Komposite	156
3.122 Vergleich der Power-Faktors aller untersuchten MB_{66} -Komposite . . .	157
3.123 Beugungsdiagramm von ScB_{12}	160
3.124 Struktur von tetragonalem ScB_{12} mit eingezeichneter kubischer Zelle	163

3.125 Bänderdiagramme aus DFT-Berechnungen der (a) tetragonalen ScB ₁₂ -Struktur (links) und (b) der kubischen ScB ₁₂ -Struktur (rechts)	163
3.126 Density of States (DOS) aus DFT-Berechnungen der (a) tetragonalen ScB ₁₂ -Struktur (links) und (b) der kubischen ScB ₁₂ -Struktur (rechts)	164
3.127 Atomradien (oben) [127] und Ionenradien [128] (unten) der Metalle, die Dodecaboride bilden (bei natürlicher Oxidationsstufe)	165

Tabellenverzeichnis

2.1 Laue-Gleichungen	31
3.1 Boratomlagen in β -Bor und den Einlagerungsverbindungen von β -Bor	55
3.2 Atompositionen, die in β -rhomboedrischem Bor mit zusätzlichen Metallatomen besetzt werden können	55
3.3 Besetzung spezieller Positionen untersuchter borreicher Metallboride [12]	56
3.4 Synthesebedingungen für Einlagerungsverbindungen von β - rhomboedrischem Bor	60
3.5 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung Sc ₁₁ B _{305,1}	61
3.6 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von V _{6,12} B _{306,4}	69
3.7 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von Cr _{7,55} B _{309,91}	73
3.8 Meßparameter und Gütewerte der Strukturverfeinerung von Cr _{10,34} B _{312,34}	76
3.9 Strukturdaten der Rietveldverfeinerung von CrB ₃₃	78
3.10 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von Cr _{7,55} B _{309,91}	81
3.11 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung des Produktes der Um- setzung von Mangan und Bor im Verhältnis Mn:B 1:33	85
3.12 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von Nickel: Bor im Ver- hältnis 1:50	91
3.13 Meßparameter und Gütewerte der Anpassung von Kupfer: Bor im Ver- hältnis 1:25	94

3.14 Metall-Atomlagen und Besetzungsfaktoren der untersuchten borreichen Boride [16, 52, 61, 62]	101
3.15 Metall- und Boratomlage von binären Hexaboriden	103
3.16 Literaturbekannte ternäre Hexaboride [93–97]	104
3.17 Einwaagen und Zusammensetzungen von ternärem Hexaborid $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	105
3.18 Einwaagen und Zusammensetzungen der Seltenerd-Hexaboriden REB_6	105
3.19 Meßparameter der ternären Calcium-/Bariumhexaboride	107
3.20 Gitterparameter und Gütewerte der Rietveld-Anpassungen von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	107
3.21 Strukturverfeinerungsparameter der untersuchten Calcium-/Bariumhexaboride	108
3.22 Gitterparameter und Zusammensetzung x von $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$	111
3.23 Gütewerte der Strukturanpassung von GdB_6	116
3.24 Gütewerte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms eines Erbiumborid-Gemenges	120
3.25 Gütewerte der Strukturanpassung des Thulium-Bor-Produktgemenges im Verhältnis 1:6	128
3.26 Atomlagen im MB_{66} -Strukturtyp am Beispiel von YB_{66}	134
3.27 Zusammensetzungen der untersuchten Metallboride	137
3.28 Gütewerte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms des Yttriumborid-Komposits aus YB_{66} und YB_{12}	138
3.29 Gütewerte der Anpassung des Gadoliniumborid-Komposits aus GdB_{66} und GdB_6	141
3.30 Gütewerte der Anpassung des Pulverdiffraktogramms des Komposits aus DyB_{66} und DyB_{12}	143
3.31 Atomlagen $\text{DyB}_{\approx 54}$	144
3.32 Gütewerte der Anpassung des Thuliumborid-Komposits aus TmB_{66} und TmB_{12}	152
3.33 Atomlagen von $\text{TmB}_{\approx 54}$	152
3.34 Meß- und Strukturdaten von ScB_{12}	159
3.35 Atomlagen von ScB_{12}	161
3.36 Ausgewählte Abstände von ScB_{12}	161
3.37 Ausgewählte Winkel von ScB_{12}	161

Literaturverzeichnis

- [1] Nusselt, W., *Technische Thermodynamik. 2. Theorie der Wärmekraftmaschinen*, De Gruyter, 1. Auflage, **1951**.
- [2] de Winter, T., Stapfer, G. und Medina, E., *The JPL Voyager's SiGe MHW RTG*, IEEE Aerosp. Electron. Syst. Mag., 15, 5–12, **2000**.
- [3] Rowe, D., *Thermoelectric Handbook - Macro to Nano*, CRC Press, 1. Auflage, **2006**.
- [4] Bhandari, C. und Rowe, D., *Silicon-Germanium Alloys as High-Temperature Thermoelectric Materials*, Contemporary Phys., 21, 219–242, **1980**.
- [5] Werheit, H., *Boron-Rich Solids: A Chance for High-Efficiency High-Temperature Thermoelectric Energy Conversion*, Mater. Sci. Eng., 29, 228–232, **1995**.
- [6] Seebeck, T., *Über die magnetische Polarisation der Metalle and Erze durch Temperaturdifferenz*, Ann. Phys., 82, 253–286, **1826**.
- [7] Kasap, S., *Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples*, Web-Materials, Canada, custom published e-book Auflage, **2001**.
- [8] Heremans, J., Jovovic, V., Toberer, E., Saramat, K., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S. und Snyder, G., *Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States*, Science, 321, 554–557, **2008**.
- [9] Altenkirch, E., *Absorptionskältemaschinen*, Verlag Technik, **1954**.
- [10] Slack, G., *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 407, **1995**.
- [11] Zeier, W., Panthöfer, M., Janek, J. und Tremel, W., *Thermoelektrische Verbindungen*, Chem. Unserer Zeit, 45, 188–200, **2011**.

- [12] Frotscher, M., *Struktur und Charakterisierung von borreichen Boriden und Übergangsmetallboriden*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [13] Kohn, S., *Neue Beiträge zur Darstellung und Charakterisierung oxinitridischer Gläser*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1999**.
- [14] Peters, G., *Festkörper- und Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1993**.
- [15] National Instrument, *LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) v8.2.1*, **2007**.
- [16] International Centre for Diffraction Data, *PDF-2 Release 2001 Sets 1-51 plus 70-89*, **2001**.
- [17] Rietveld, H., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, Acta Crystallogr., 22, 151, **1967**.
- [18] Rietveld, H., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, J. Appl. Crystallogr., 2, 65–71, **1969**.
- [19] Joel USA, Inc., *www.joelusa.com/Default.aspx?tabid = 185*, **16.08.2008**.
- [20] Parker, W., Jenkins, R., Butler, C. und Abbott, G., *Thermal Diffusivity Measurements Using the Flash Technique*, J. Appl. Phys., 32, 1679, **1961**.
- [21] Clark III, L. und Taylor, R., *Radiation Loss in the Flash Method for Thermal Diffusivity*, J. Appl. Phys., 46, 714, **1975**.
- [22] Taylor, R. und Clark III, L., *Finite Pulse Time Effect in Flash Diffusivity Method*, High Temp.-High Press., 6, 65–72, **1974**.
- [23] Cowan, R., *Pulse Method for Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*, J. Appl. Phys., 34, 926, **1963**.
- [24] Altenkirch, E., *Electrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung*, Physikalische Zeitschrift, 16, 8, **1909**.
- [25] Cusack, N. und Kendall, P., *The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature*, Proc. Phys. Soc. London, 72, 898–901, **1958**.

-
- [26] Herring, C., *Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors*, Phys. Rev., 96, 1163–1187, **1954**.
- [27] Joraide, A., *Thermoelectric Properties of Fine-Grained Sintered Bi_2Te_3 – $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}$ p-Type Solid Solution*, J. Mater. Sci., 30, 744–748, **1995**.
- [28] Rosi, F., Hockings, E. und Lindenblad, N., *Semiconducting Materials for Thermoelectric Power Generation*, RCA Rev., 22, 82–121, **1961**.
- [29] Scanlon, W., *Precipitation of Te and Pb in PbTe Crystals*, Phys. Rev., 126, 509–513, **1962**.
- [30] Tritt, T. und Subramanian, M., *Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View*, MRS Bull., 31, 188–194, **2006**.
- [31] Slack, G., *Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals*, J. Phys. C: Solid State Phys., 34, 1–71, **1979**.
- [32] Klemens, P., *Theory of Lattice Thermal Conductivity: Role of Low-Frequency Phonons*, Int. J. Thermophys., 2, 55–62, **1981**.
- [33] Harman, T., Taylor, P., Walsh, M. und LaForge, B., *Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices*, Science, 297, 2229–2232, **2002**.
- [34] Hochbaum, A., Chen, R., Delgado, R., Liang, W., Garnett, E., Najarian, A., Majumdar und Yang, P., *Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires*, Nature, 451, 163–167, **2008**.
- [35] Kuznetsov, V., Kuznetsova, L., Kaliazin, A. und Row, D., *Preparation and thermoelectric properties of $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{B}_{30}$ clathrate compounds*, J. Appl. Phys, 87, 7871–7875, **2000**.
- [36] Blake, N., Mollnitz, L., Kresse, G. und Metiu, H., *Why clathrates are good thermoelectrics: A theoretical study of $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$* , J. Med. Phys., 111, 3133–3144, **1999**.
- [37] Kleinke, H., *New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides*, Chem. Mater., 22, 604, **2010**.

- [38] Rogl, G., Grytsic, A., Bauer, E., Rogl, P. und Zehetbauer, M., *Multifilled nanocrystalline p-type didymium - Skutterudites with $ZT > 1,2$* , Intermetallics, 18, 2435–2444, **2010**.
- [39] Rogl, G., Grytsic, A., Bauer, E., Rogl, P. und Zehetbauer, M., *The system Nd-Fe-Sb: Phase equilibria, crystal structures and physical properties*, Intermetallics, 18, 2361–2376, **2010**.
- [40] Caillat, T., Borshchevsky, A. und Fleurial, J., *Proceedings of 7th International Conference on TEs*, University of Texas, **1993**.
- [41] Wang, Y., Lee, K., Ohta, H. und Koumoto, K., *Thermoelectric properties and their relation to crystal structure of rare earth ($RE = La, Nd, Sm$ and Gd)-doped $SrO(SrTiO_3)_2$ Ruddelsden-Popper phase*, 26th International Conference on Thermoelectrics, 26, 157–160, **2007**.
- [42] Lee, K., Wang, Y., Ohta, H. und Koumoto, K., *Thermoelectric performance of doped $SrO(SrTiO_3)_n$ ($n=1, 2$) Ruddlesden-Popper phases*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 28, 193–201, **2008**.
- [43] Wang, X., Tang, M., Chen, H., Yang, X., Zhao, J., Burkhard, U. und Grin, Y., *Synthesis and high thermoelectric efficiency of Zintl phase $YbCd_{2-x}Zn_xSb_2$* , Appl. Phys. Lett., 94, 092106, **2009**.
- [44] Jaeger, T., Mix, C., Schwall, M., Kozina, X., Balke, J., Barth, J., Finsterbusch, M., Jakob, G. und Felser, C., *Epitaxial growth and thermoelectric properties of $TiNiSn$ and $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ thin films*, Thin Solid Films, 520, 1010–1014, **2011**.
- [45] Gelbstein, Y., Tal, N., Aviad, S., R. Ouardi, Balke, B. und Felser, C., *Thermoelectric properties of spark plasma sintered composites based on $TiNiSn$ half-Heusler alloys*, J. Mater. Res., 26, 1919–1924, **2011**.
- [46] Kauzlarich, S., Brown, S. und Snyder, G., *Zintl phases for thermoelectric devices*, Dalton Trans., 21, 2099–2107, **2007**.
- [47] Werheit, H., *Thermoelectric Properties of Boron-Rich Solids and their Possibilities of Technical Application*, 25th International Conference on Thermoelectrics, **2006**.

- [48] Werheit, H., *On the exceptional negative Seebeck effect in 3d-doped β -rhombohedral boron*, Solid State Sci., 13, 1786–1796, **2011**.
- [49] Mori, T. und Tanaka, T., *Effect of Transition Metal Doping and Carbon Doping on Thermoelectric Properties of YB_{66} Single Crystals*, J. Solid State Chem., 179, 2889–2894, **2006**.
- [50] Mori, T. und Nishimura, T., *Thermoelectric Properties of Homologous p- and n-Type Boron-Rich Borides*, J. Solid State Chem., 179, 2908–2915, **2006**.
- [51] Takeda, M., Fukuda, T., Domingo, F. und Miura, T., *Thermoelectric Properties of some Metal Borides*, J. Solid State Chem., 177, 471–475, **2004**.
- [52] Nakayama, T., Shimizu, J. und Kimura, K., *Thermoelectric Properties of Metal-Doped beta-Rhombohedral Boron*, J. Solid State Chem., 154, 13–19, **2000**.
- [53] Kim, H., Nakayama, T., Shimizu, J. und Kimura, K., *Effects of Metal Doping on Thermoelectric Properties of Arc-Melted and Hot-Pressed beta-Rhombohedral Boron*, Mater. Trans, 49, 593–599, **2008**.
- [54] Slack, G., Rosolowski, J., Hejna, M., C. Garbauskas und Kasper, J., *Thermoelectric Properties of some borides*, Proc. 9th. Int. Symp. Boron, Boride and Rel. Com., 1, 132, **1987**.
- [55] Werheit, H., Schmechel, R., Kueffel, R. und Lundstrom, T., *On the electronic properties of β -rhombohedral boron interstitially doped with 3d transition metal atoms*, J. Alloys Compd., 262, 372–380, **1997**.
- [56] Takeda, M., Kurita, Y., Yokoyama, K., Miura, T., Sizuki, T., Suematsu, H., Jiang, W. und Yatsui, K., *Improvement of Thermoelectric Properties of Alkaline-Earth-Hexaborides*, J. Solid State Chem., 179, 2823–2826, **2006**.
- [57] Lee, H., Kim, M., Park, S., Kim, H., Kim, J. und Cho, B., *Thermoelectric Power Study of $Eu_{1-x}La_xB_6$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2$)*, Physica B, 378, 626–627, **2006**.
- [58] Paderno, Y., Novikov, V. und Graf, E., *Electrical Properties of Hexaborides of the Alkaline and Rare-Earth Metals at low Temperatures*, Powder Metall. Met. Ceram., 8, 921–923, **1970**.

- [59] Mori, T. und Tanaka, T., *High temperature thermoelectric properties of heavily Nb-doped YB_{66} single crystals*, 24th Int. Conf. on Thermoelectrics 2005, 24, 376–378, **2005**.
- [60] Mori, T. und Tanaka, T., *Effect of transition metal doping and carbon doping on thermoelectric properties of YB_{66} single crystals*, J. Solid State Chem., 179, 2889–2894, **2005**.
- [61] Callmer, B., *A Single-Crystal Diffractometry Investigation of Scandium in β -rhombohedral Boron*, J. Solid State Chem., 23, 391–398, **1978**.
- [62] Andersson, S. und Callmer, B., *The Solubilities of Copper and Manganese in β -rhombohedral Boron as Determined in $CuB_{\approx 28}$ and $MnB_{\approx 28}$ by Single-Crystal Diffractometry*, J. Solid State Chem., 10, 219–231, **1974**.
- [63] Callmer, B. und Lundström, T., *A single-crystal diffractometry investigation of iron in beta-rhombohedral boron*, J. Solid State Chem., 165–170, **1976**.
- [64] Slack, G., Hejna, C., Garbaskas, M. und Kasper, J., *The Crystal Structure and Density of β -Rhombohedral Boron*, J. Solid State Chem., 76, 52–63, **1988**.
- [65] Wäppling, R., Haggstrom, L. und Devanarayanan, S., *Mössbauer Investigation of Iron in Boron*, Phys. Script., 5, 97–98, **1972**.
- [66] Zhuravlev, N. und Stepanova, A., *Determination of the Structure of ScB_2 by X-Ray Diffraction*, Sov. Phys. Crystallogr., 3, 76–77, **1958**.
- [67] Peshev, P., Etourneau, J. und Naslain, R., *On the Boron-Scandium System*, Mater. Res. Bull., 5, 319–328, **1970**.
- [68] Slack, G., Hejna, C., Garbaskas, M. und Kasper, J., *X-Ray study of transition-metal dopants in beta-boron*, J. Solid State Chem., 76, 64–86, **1988**.
- [69] Liao, P. und Spear, K., *The B-Sc (Boron-Scandium) system*, J. Phase Equilib., 11, 321–324, **1990**.
- [70] Albert, B. und Hillebrecht, H., *Bor - elementare Herausforderung für Experimentatoren und Theoretiker*, Angew. Chem., 121, 8794–8824, **2009**.
- [71] Blumenthal, H., *Vanadium Monoboride*, J. Am. Chem. Soc., 74, 2942, **1952**.

-
- [72] Kieffer, R., Benesovsky, F. und Honak, E., *Preparation of Transition Metal Borides*, Z. Anorg. Chem., 268, 191–200, **1952**.
- [73] Liao, P., Spear, K. und Smith, J., *The B-V (Boron-Vanadium) system*, J. Phase Equilib., 8, 447–454, **1987**.
- [74] Garbaskas, M., Kasper, J. und Slack, G., *The incorporation of vanadium in beta-rhombohedral boron as determined by single-crystal diffractometry*, J. Solid State Chem., 63, 424–430, **1986**.
- [75] Andersson, S. und Lundstroem, T., *The solubility of chromium in beta-rhombohedral boron as determined in CrB_{41} by single-crystal diffractometry*, J. Solid State Chem., 2, 603–611, **1970**.
- [76] Andersson, S. und Lundstroem, T., *The Crystal Structure of CrB_4* , Acta Chem. Scand., 22, 3103–3110, **1968**.
- [77] Portnoy, K., Romashov, V. und Romanovich, I., *The Phase Diagram of the System Chromium-Boron*, Poroshk. Metall., 4, 51–57, **1969**.
- [78] Portnoy, K. und Romashov, V., *Binary Phase Diagrams of Some Elements with Boron (Review)*, Poroshk. Metall., 5, 48–56, **1972**.
- [79] Liao, P. und Spear, K., *The B-Cr (Boron-Chromium) system*, J. Phase Equilib., 7, 232–237, **1986**.
- [80] Liao, P. und Spear, K., *The B-Mn (Boron-Manganese) system*, J. Phase Equilib., 7, 543–549, **1986**.
- [81] Aronsson, B., *The Compositions and Crystal Structures of MnB_2 , Mn_3Si , Mn_5Si , and FeSi_2* , Acta Chem. Scand., 14, 1414–1418, **1960**.
- [82] Carlsson, J. und Lundstrom, T., *The Solution Hardening of beta-Rhombohedral Boron*, J. Less-Common Met., 22, 317–320, **1970**.
- [83] Okamoto, H., *B-Mn (Boron-Manganese)*, J. Phase Equilib., 14, 121–122, **1993**.
- [84] Aronsson, B., *A note on the compositions and crystal structures of MnB_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_3 , and FeSi_2* , Acta Chem. Scand., 14, 1414–1418, **1960**.

- [85] Hofer, L., Shultz, J., Panson, R. und Anderson, R., *The Nature of the Nickel Boride Formed by the Action of Sodium Borohydride on Nickel Salts*, Inorg. Chem., 3, 1783–1785, **1964**.
- [86] Ajao, J. und Hamar-Thibault, S., *Influence of additions on the solidification behaviour of Ni-B alloys - crystallography of Ni–Ni₃B eutectic*, J. Mater. Sci., 23, 1112–1125, **1988**.
- [87] Liao, P. und Spear, K., *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM Int.l, 2, 31–36, **1991**.
- [88] Mattes, R., Marosi, L. und Neidhard, H., *Darstellung und Kristallstruktur von Cu₂Al_{2.7}B₁₀₄*, J. Less-Common Met., 20, 223–228, **1970**.
- [89] Andersson, S. und Callmer, B., *The solubilities of copper and manganese in beta-rhombohedral boron as determined in CuB₂₈ and MnB₂₃ by single crystal diffractometry*, J. Solid State Chem., 10, 219–321, **1974**.
- [90] Higashi, I., Sakurai, T. und Atoda, T., *Crystal structure of CuB₂₃*, J. Less-Common Met., 45, 283–292, **1976**.
- [91] Wald, F. und Stormont, R., *Investigations on the constitution of certain binary boron-metal systems*, J. Less-Common Met., 9, 423–433, **1965**.
- [92] Chakrabarti, D. und Laughlin, D., *The B-Cu Boron-Copper System*, J. Phase Equilib., 1, 45–48, **1982**.
- [93] Blum, P. und Bertaut, E., *Contribution a l'Etude des Corures a Teneur Elevee en Bore*, Acta Crystallogr., 7, 81–86, **1954**.
- [94] Blomberg, M., Merisalo, M., Korsukova, M. und Gurin, V., *Single-crystal x-ray diffraction study on Ce_{1-x}La_xB₆ solid solutions*, J. Less-Common Met., 168, 313–319, **1991**.
- [95] Blomberg, M., Merisalo, M., Korsukova, M. und Gurin, V., *X-ray structure refinement of single-crystals of CeB₆ and Ce_{0.75}Ba_{0.25}B₆ solid solutions grown by the solution method*, J. Less-Common Met., 146, 309–318, **1989**.
- [96] Trunov, e. a., V.A., *Problems of studying the crystal structure of Ce_{1-x}La_xB₆ solid solution by high resolution powder neutron diffraction*, J. Appl. Cryst., 24, 142–145, **1991**.

-
- [97] Nichols, M. und Mar, R., *Questions concerning the existence of erbium hexaboride*, J. Less-Common Met., 33, 317–320, **1973**.
- [98] Stober, F., *Thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter Metallboride*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [99] Ito, T., Kasukawa, T., Higashi, T. und Satow, Y., *Single Crystal Study of CaB_6 by the use of 0.23 \AA Synchrotron Radiation*, Jap. J. Appl. Phys., 10, 11–14, **1994**.
- [100] Schmitt, K., Stückl, C., Ripplinger, H. und Albert, B., *Crystal and electronic Structure of BaB_6 in Comparison with CaB_6* , Solid State Sci., 3, 321–327, **2001**.
- [101] Manelis, R., Meerson, G., Zhuravlev, N., Telyakova, T., Stepanova, A. und Gramm, N., *Vacuum-Thermal Preparation of Yttrium and Gadolinium Borides, and Some of their Properties*, Poroshk. Metall., 11, 904–909, **1966**.
- [102] Blanks, J., *Phase Behavior in the Gadolinium-Boron System and Calculation of Metal Boride Equilibria*, Dissertation, The Pennsylvania State University, **1979**.
- [103] Liao, P., Spear, K. und Schlesinger, M., *The B-Gd (boron-gadolinium) system*, J. Phase Equilib., 17, 330–334, **1996**.
- [104] Eick, H. und Gilles, P., *Precise Lattice Parameters of Selected Rare Earth Tetra- and Hexaborides*, J. Am. Chem. Soc., 81, 5030–5032, **1959**.
- [105] La Placa, I., S. Binder und Post, B., *Binary Dodecaborides*, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 113–117, **1961**.
- [106] Castellano, R., *Crystal Growth of TmB_2 and ErB_2* , Mater. Res. Bull., 7, 261–266, **1972**.
- [107] Mar, R., *Conditions for Formation of ErB_6* , J. Am. Ceram. Soc., 56, 275–278, **1973**.
- [108] Nichols, M. und Mar, R., *Questions concerning the existence of erbium hexaboride*, J. Less-Common Met., 33, 317–320, **1973**.

- [109] Liao, P., Spear, K. und Schlesinger, M., *The B-Er (Boron-Erbium) System*, J. Phase Equilib., 17, 326–329, **1996**.
- [110] Sturgeon, G. und Eick, H., *On the Existence of Erbium, Thulium, and Lutetium Hexaborides*, Inorg. Chem., 2, 430–431, **1963**.
- [111] Kuz'micheva, G., Khlyustova, S., Tolstova, V. und Eliseev, A., *Theoretical and experimental study of rare earth thulium hexaboride*(M_xTm_{1-x}) B_6 ; $M = Nd, Sm, Eu, Yb$) *solid solutions*, Zh. Neorg. Khim., 33, 2205–2210, **1988**.
- [112] Post, B., Moskowitz, D. und Glase, F., *Physical Properties of Thulium Hexaboride*, J. Am. Chem. Soc., 78, 1800, **1956**.
- [113] Samsonov, G. und Paderno, Y., *Electric properties of borides of rare-earth metals*, Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR, 1, 1215–1218, **1959**.
- [114] Schlesinger, M., *The lesser-known B-Ln (Boron-Lanthanide) systems: B-Dy (Boron-Dysprosium), B-Ho (Boron-Holmium), B-Lu (Boron-Lutetium), B-Pr (Boron-Praseodymium), B-Tm (Boron-Thulium), and B-Yb (Boron-Ytterbium)*, J. Phase Equilib., 19, 49–55, **1980**.
- [115] Seybolt, A., *Novel Yttriumboride YB₆₆*, Trans. Am. Soc. Metals, 52, 971, **1960**.
- [116] Richards, S. und Kasper, J., *The crystal structure of YB₆₆*, Acta Crystallogr., 25, 237, **1969**.
- [117] Slack, G., Oliver, D., Brower, G. und Young, J., *Properties of melt-grown single crystals of YB₆₈*, J. Phys. Chem. Solids, 38, 45, **1977**.
- [118] Richards, S. und Kasper, J., *The crystal structure of YB₆₆*, Acta Crystallogr., 12, 25, **1969**.
- [119] Higashi, I., Kobayashi, K., Tanaka, T. und Ishizawa, Y., *Structure Refinement of YB₆₂ and YB₅₆ of the YB₆₆-Type Structure*, J. Solid State Chem., 133, 16, **1997**.
- [120] Richards, S. und Kasper, J., *The crystal structure of YB₆₆*, Acta Crystallogr., 25, 237–251, **1969**.
- [121] Giese, R., Matkovic, V. und Economy, J., *The crystal structure of YB₄*, Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem., 122, 423–432, **1965**.

- [122] Jaeger, B., Paluch, S., Wolf, W., Herzig, P., Zogal, O., Shitsevalova, N. und Paderno, Y., *Characterization of the electronic properties of YB_4 and YB_6 using $(11)B$ NMR and first-principles calculations*, J. Alloys Compd., 383, 232–238, **2004**.
- [123] Matkovich, V., Economy, J., Giese Jr, R. und Barrett, R., *The structure of metallic dodecaborides*, Acta Crystallogr., 19, 1056–1058, **1965**.
- [124] Spear, A. und Solovyev, Y., *High Boron Content Rare-Earth Borides*, J. Solid State Chem., Proc. 5th Mat. Res. Symp, 1, 364, **1972**.
- [125] Przybylska, M., Reddoch, A. und Ritter, G., *The Preparation and Structure of Lutetium Diboride, Scandium Dodecaboride and Lutetium Antimonide*, J. Am. Chem. Soc, 85, 407–411, **1963**.
- [126] Paderno, Y. und Shitsevalova, N., *Stabilization of cubic scandium dodecaboride*, J. Alloys Compd., 219, 119–123, **1995**.
- [127] Slater, J., *Atomic Radii in Crystals*, J. Chem. Phys., 41, 3199–3205, **1964**.
- [128] Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances*, Acta Cryst, 32, 751–767, **1976**.

Frederick Christoph Stober
Paul-Engelhardt-Str. 58

26. März 2012

14469 Potsdam

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich meine Doktorarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Frederick Christoph Stober
Paul-Engelhardt-Str. 58

26. März 2012

14469 Potsdam

Erklärung

Ich erkläre hiermit noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht
enthalten